

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

М.И. Кузьменков, А.А.Сакович

**ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ
ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
И СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Лабораторный практикум по одноименной дисциплине
для студентов специальности
1-48 01 01 «Химическая технология неорганических
веществ, материалов и изделий»**

Минск 2004

УДК 666.94

ББК 35.41

К 10

Рассмотрен и рекомендован к изданию редакционно-издательским советом университета

Рецензенты:

зав. лабораторией вяжущих материалов научно-исследовательского республиканского унитарного предприятия УП «НИИСМ»

кандидат технических наук

Л.Н. Туровский;

доцент кафедры общей химии и методики преподавания учреждения образования «Белорусский государственный университет»,

кандидат химических наук

К.Н. Лапко

Кузьменков М.И.

К 10 Основы технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: Лаб. практикум по одноименной дисциплине для студентов специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» / М.И. Кузьменков, А.А. Сакович. – Мн.: БГТУ, 2004. – 176 с.

ISBN 985-434-401-0

В данном практикуме описаны методики синтеза основных видов силикатных материалов (стекла, керамики и вяжущих веществ) в лабораторных условиях, включающие расчет сырьевых смесей и методы контроля качества получаемых изделий. Изложены методики определения свойств сырья и технических силикатных материалов, описана используемая для этого аппаратура, приведены правила оформления результатов эксперимента и их обработки.

УДК 666.9

ББК 35.41

ISBN 985-434-401-0

© Учреждение образования
«Белорусский государственный
технологический университет», 2004

ВВЕДЕНИЕ

Производство строительных материалов весьма динамично совершенствуется и развивается, поскольку строительная индустрия постоянно выдвигает все более строгие требования к их качеству, а следовательно, инженеры-химики-технологи, занимающиеся разработкой технологий производства тугоплавких неметаллических и силикатных материалов, должны иметь более высокий уровень знаний.

Основной задачей дисциплины «Основы технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» является изучение общих закономерностей технологических процессов силикатной технологии, обеспечивающих снижение материальных и энергетических затрат при производстве силикатных материалов, а также физико-химических процессов, происходящих в технологических шихтах в период их технологической обработки.

Дисциплина «Основы технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов», изучаемая студентами специальности 1-48 01 01 «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий», состоит из лекционного курса и лабораторного практикума.

Задачей данного учебного издания является закрепление знаний, полученных студентами на лекциях, более детальное ознакомление с технологическими процессами в лабораторных условиях.

Настоящий практикум содержит лабораторные работы по основным разделам, рекомендуемым к изучению базовой программой № ТД – 191/баз, утвержденной учебно-методическим советом УО «Белорусский государственный технологический университет».

На выполнение лабораторной работы в зависимости от ее сложности отводится от 4 до 8 ч.

Порядок прохождения лабораторного практикума

1. К прохождению лабораторного практикума допускаются студенты, прошедшие инструктаж по технике безопасности и противопожарной технике при работе в химической лаборатории.

2. Получив задание, студент изучает теоретический материал по конспекту лекций и рекомендуемой учебной литературе, изучает порядок выполнения работы и знакомится с лабораторной установкой по настоящему лабораторному практикуму.

3. После собеседования по контрольным вопросам преподаватель допускает студента к проведению экспериментальной работы.

4. Все необходимые для проведения работы реактивы и материалы студент получает у лаборанта.

5. Студент ведет работу согласно лабораторному практикуму и заданию преподавателя, записывая в рабочий журнал все данные, наблюдения, результаты работы.

6. По окончании работы журнал предъявляется преподавателю, студент обязан тщательно убрать рабочее место и сдать использованные материалы и чистое оборудование лаборанту.

7. По результатам каждой работы студент составляет отчет. В отчете следует привести характеристику испытываемого материала, привести краткие теоретические сведения и затем описание методики проведения опыта, привести схему установки и лабораторного оборудования, исходные и полученные результаты при данных условиях.

8. В заключение необходимо обобщить полученные данные на основе теоретических представлений, сравнить с данными литературных источников, сделать соответствующие выводы.

РАЗДЕЛ I

ТИПОВЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНОЛОГИИ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Лабораторная работа № 1

АНАЛИЗ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Цель работы – освоить методики анализа сырья для производства силикатных материалов.

Задание 1.1. Анализ сырьевых материалов для производства стекла

1.1.1. Краткие теоретические сведения

Сырьевые материалы для производства стекла и ситаллов условно делят на две группы – основную и вспомогательную. Классификация сырья для производства стекла и ситаллов представлена в табл. 1.

Таблица 1

Классификация сырья для производства стекла и ситаллов

Сырье для производства стекла и ситаллов			
Основное		Вспомогательное	
Вид сырья	Вносимый оксид	Вид материала	Соединение
1	2	3	4
Кварцевый песок	SiO ₂	Красители	NiO, FeO, CoO, соединения Au, Ag, Se, Cu, As, Mn и др.
Сода	Na ₂ O		
Борная кислота	B ₂ O ₃		
Сульфат натрия	Na ₂ O	Глушители	фториды и фосфаты Zr, As, Sb и др.
Поташ	K ₂ O		
Известняк	CaO		
Мел	CaO	Осветлители	KNO ₃ , K ₂ SO ₄ , Na ₂ SO ₄ , NaCl, As ₂ O ₃ и др.
Доломит	CaO, MgO		
Глинозем	Al ₂ O ₃		
Пегматит	Al ₂ O ₃	Обесцвечиватели	NiO, Se ₂ O ₃ , MnO ₂ и др.
Нефелиновый концентрат	Al ₂ O ₃		
Полевой шпат	Al ₂ O ₃		
Шлаки доменные	CaO, Al ₂ O ₃ , MgO	Ускорители	соединения F, B, Cl, P, соли аммония
Золы топливные	CaO, Al ₂ O ₃ , MgO		

Кремнезем является главным сырьевым компонентом силикатных стекол. Существуют различные природные виды кремнезема: кристаллический – кварц (горный хрусталь, жильный кварц, кварцевые пески); скрытокристаллический халцедон, агат, кремень, аморфный опал, трепел, диатомит, опоки. Качество песков для стекловарения оценивают по их химическому и зерновому составам. Главное требование к пескам – максимальное содержание диоксида кремния и минимальное содержание окрашивающих примесей. Для стекловарения применяют пески, содержащие не менее 95% кремнезема и строго регламентируемое количество окрашивающих примесей. Предусмотрено 15 марок песка для различных типов изделий из стекла. В зависимости от марки количество примесей для оксида железа колеблется в пределах 0,01–0,25% по массе. Влияние Fe_2O_3 и FeO на окраску стекла различно: Fe_2O_3 сообщают стеклу желтовато-зеленый или желтоватый оттенок; FeO – синева-зеленый или синий оттенок. Интенсивность окраски, которую вызывает двухвалентное железо, приблизительно в 15 раз сильнее, чем окраска трехвалентным железом.

Оксид натрия Na_2O в состав стекла вводят чаще всего через кальцинированную соду и гораздо реже через сульфат натрия. В стекловарении применяют главным образом безводную кальцинированную соду. Кроме того, соду подразделяют на искусственную, природную, легкую, тяжелую. Преимущественно используют искусственную легкую (кажущаяся плотность 0,7–0,8 г/см³) соду в виде порошка белого цвета, растворимого в воде. Оксид кальция CaO вводят посредством карбоната кальция (известняк, мел, мрамор). Известняки, используемые в стекловарении, должны содержать не менее 53% CaO и не более 0,2% оксида железа. Мел – мягкая осадочная порода, содержание основного вещества должно быть не менее 98%. Мрамор – горная порода, отличается высоким содержанием $CaCO_3$ – до 99–99,5%, постоянством состава и небольшим количеством оксида железа до 0,015%.

Оксид калия в основном вводят с помощью поташа – K_2CO_3 .

Оксид магния MgO вводят в состав стекла преимущественно посредством доломита и может быть введен магнезитом или доломитизированным известняком.

Оксид алюминия вводят обычно через полевой шпат, реже через гидроксид алюминия.

Подготовка сырьевых материалов в составном цехе включает измельчение, сушку, просев и, наконец, смешение с получением

стекольной шихты.

1.1.2. Экспериментальная часть

Анализ кварцевого песка для стекольной промышленности

Подготовка пробы к анализу. Пробу песка массой около 1 кг перемешивают, разравнивают слоем в воде квадрата, который делят на шестнадцать квадратов. Из каждого квадрата методом вычерчивания пластмассовым или фарфоровым шпателем отбирают пробу массой 40 г, сушат в течение 1 ч при 105–110 °С и растирают в кварцевой или агатовой ступке до размера частиц, полностью проходящих через сито с сеткой № 0125. Затем пробу опять разравнивают слоем в воде квадрата, который делят на шестнадцать квадратов, из каждого квадрата методом вычерчивания отбирают пробу массой 20 г. Пробу растирают в кварцевой или агатовой ступке до зерен менее 10 мкм, сушат при 105–110 °С до постоянной массы. Высушенную пробу помещают в бюксу, плотно закрывают и хранят в эксикаторе.

Определение содержания SiO_2 . Навеску песка массой 0,5 г помещают в прокаленный платиновый тигель или чашку и прокаливают при 1000–1200 °С в течение 1 ч, охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Прокаливание повторяют по 30 мин до достижения постоянной массы.

Прокаленный остаток в тигле (чашке) смачивают несколькими каплями воды, приливают 1,0–1,5 мл серной и 7–10 мл фтористоводородной кислот. Смесь тщательно перемешивают пластиковым шпателем и выпаривают на песчаной или воздушной бане при периодическом перемешивании, не допуская кипения и разбрызгивания, до возможно полного удаления фтористо-водородной кислоты (до исчезновения паров и пузырьков фтористоводорода). Смесь охлаждают, приливают еще 7–10 мл фтористоводородной кислоты и продолжают нагревание до полного разложения навески. Для труднорастворимых песков обработку фтористоводородной кислотой производят трижды. Затем шпатель осторожно вынимают, обмывают водой над тиглем, обтирают фильтром, который помещают в тигель, и выпаривают раствор досуха.

После прекращения выделения белых паров серного ангидрита тигель с содержимым прокаливают при 1000–1200 °С в течение 40 мин, охлаждают и взвешивают.

Прокаливание повторяют по 20 мин до достижения постоянной массы.

Массовую долю диоксида кремния (X) в процентах вычисляют по формуле

$$X = \frac{(m_1 - m_3) - K(m_2 - m_3)}{m} \cdot 100,$$

где m_1 – масса тигля с навеской после прокаливании, г;

m_2 – масса тигля с прокаленным остатком после отгонки фтористого кремния, г;

m_3 – масса пустого прокаленного тигля, г;

m – масса навески пробы, г;

K – эмпирический коэффициент вносимой поправки на примеси.

Эмпирический коэффициент (K) определяют следующим образом:

$$K = 1,0 \text{ при } \frac{m_2 - m_3}{m} \cdot 100 \leq 2,0\%;$$

$$K = 0,90 \text{ при } \frac{m_2 - m_3}{m} \cdot 100 \text{ от } 2,0 \text{ до } 2,5\%;$$

$$K = 0,80 \text{ при } \frac{m_2 - m_3}{m} \cdot 100 \text{ от } 2,5 \text{ до } 3,0\%;$$

$$K = 0,75 \text{ при } \frac{m_2 - m_3}{m} \cdot 100 \text{ от } 3,0 \text{ до } 4,0\%;$$

$$K = 0,70 \text{ при } \frac{m_2 - m_3}{m} \cdot 100 \text{ от } 4,0 \text{ до } 5,0\%.$$

Анализ соды

Определение влажности соды. В двух (параллельные пробы) тщательно вымытых, высушенных и предварительно взвешенных стеклянных бюксах с крышками (бюксы должны быть маркированы) на аналитических весах отвешивают точные навески (порядка 1,5–2 г) порошка исследуемого материала (все операции взвешивания при химическом анализе производятся на аналитических весах с точностью до 4-го знака после запятой). Бюксы с материалами помещают в сушильный шкаф, приоткрывают крышки и высушивают пробу при температуре 105–110 °С в течение 2 ч. Высушивание производится до постоянного веса, т. е. после первого высушивания бюксы с пробами взвешиваются и вновь помещаются на 1 ч в сушильный шкаф. Эта операция повторяется до тех пор, пока не будет достигнута постоянная масса (допустимы небольшие колебания в четвертом знаке после

запятой). Взвешивание должно производиться после полного остывания бюксов в эксикаторах.

Содержание гигроскопической влаги (влажность) вычисляется по формуле

$$W = \frac{(m - m_1) \cdot 100}{m},$$

где W – содержание гигроскопической влаги в исследуемом материале (влажность), %;

m – масса исходной пробы до взвешивания, г;

m_1 – масса пробы после высушивания, г.

Определение общей щелочности соды в пересчете на Na_2O .

Навеску соды около 0,7 г помещают в коническую колбу, растворяют в 50 мл дистиллированной воды, слегка подогревают и, охладив, отфильтровывают нерастворимый осадок.

Фильтрат с промывными водами титруют 0,5 н HCl в присутствии метилового оранжевого до слабо-розового окрашивания раствора.

Общую щелочность в пересчете на Na_2O вычисляют по формуле

$$P_{\text{щ}} = \frac{\sigma \cdot K \cdot 0,0155 - 100 \cdot 100}{m(100 - W)},$$

где $P_{\text{щ}}$ – общая щелочность в пересчете на Na_2O , %;

σ – количество миллилитров 0,5 н титрованного раствора HCl , пошедшего на титрование;

K – коэффициент нормальности рабочего 0,5 н раствора HCl по отношению к строго 0,5 н раствору;

0,0155 – титр строго 0,5 н раствора HCl , выраженный в г Na_2O ;

m – навеска соды, г;

W – содержание гигроскопической влаги, %.

Анализ мела, известняка, доломита

Определение влажности материала. Производится по вышеуказанной методике.

Определение потерь при прокаливании. В двух (параллельные пробы) предварительно взвешенных фарфоровых тиглях с крышками (тигли должны быть маркированы) отвешивают точные навески исследуемого исходного материала (порядка 1 г). Тигли с материалом

прокаливают в течение 1 ч в муфельной печи при температуре 950–1000 °С. После этого тигли охлаждают в эксикаторе и взвешивают.

Прокаливание ведут до постоянной массы, повторно прокаливание производится в течение 15 мин.

Потери при прокаливании в расчете на абсолютно сухое вещество определяют по формуле

$$\text{ППП} = \left[\frac{m - m_1}{m} \cdot 100 - W \right] \cdot \frac{100}{100 - W},$$

где ППП – потери при прокаливании, %;

m – масса исходной пробы до прокаливании, г;

m_1 – масса пробы после прокаливании, г;

W – содержание гигроскопической влаги, %;

Определение общего содержания карбонатов кальция и магния. Этот метод пригоден при анализе высокосортного, стабильного по составу известняка или доломита.

Для определения общего количества карбонатов кальция и магния (в пересчете на CaCO_3) берут навеску карбонатной породы около 0,5 г (но не более 0,55 г) и обрабатывают 25 мл дистиллированной воды. Добавив затем точно 25 мл 0,5 н HCl (отмерить пипеткой), коническую колбу накрывают часовым стеклом и при перемешивании доводят его до кипения. Кипятят раствор 1–2 мин. При этом все крупные частицы доломита или известняка должны прореагировать с соляной кислотой до полного разложения карбонатов. Помогает этому легкое разминание частиц стеклянной палочкой. Обмыв стекло, стенки конической колбы и палочку струей воды из промывалки, избыток раствора HCl оттитровывают по метиловому оранжевому 0,5 н NaOH .

$$m(\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3) = \frac{(\sigma \cdot K_1 - \sigma' \cdot K_2) \cdot T \cdot 100}{g},$$

где m – содержание карбонатов кальция и магния в пересчете на CaCO_3 , %;

σ – количество (мл) 0,5 н раствора HCl , взятое для перевода карбонатов кальция и магния в хлориды (25 мл);

K_1 – коэффициент нормальности раствора HCl по отношению к строго 0,5 н и раствору HCl ;

σ' – количество (мл) 0,5 н раствора NaOH , затраченное на титрование избытка 0,5 н раствора HCl ;

K_2 – коэффициент нормальности рабочего 0,5 н раствора NaOH по отношению к строго 0,5 н раствору HCl;

T – титр строго 0,5 н HCl, выраженный в CaCO₃ ($T = 0,025023$);

g – навеска пробы доломита или известняка, г.

Обработка результатов и составление отчета. После окончания работы на основании полученных результатов сделать вывод о пригодности исследуемого сырья для производства силикатных материалов. Все записи в ходе анализа следует вести тщательно и только в лабораторном журнале! При параллельных пробах рекомендуется разделить журнал вертикальной чертой на две части с обозначением маркировки проб и вести записи соответственно этой маркировке. Все расчеты рекомендуется производить не на отдельных листах бумаги, а в черновой части журнала, т. к. это помогает легко найти возможную ошибку при расчетах.

Литература

1. Общая технология силикатов / Под общей редакцией А. А. Пащенко. – Киев: Вища школа, 1983. – 408 с.
2. ГОСТ 22552 –77. Песок кварцевый. Методы анализа.

Контрольные вопросы

1. Классификация сырьевых материалов для производства стекла и стеклокристаллических материалов.
2. Главные сырьевые материалы для производства стекла.
3. Вспомогательное сырье, используемое в технологии стекла.
4. Требования к сырьевым материалам. Основные стадии приготовления стекольной шихты.

Задание 1.2. Анализ карбонатного сырья

1.2.1. Краткие теоретические сведения

Карбонатное сырье для производства строительной извести представляет собой осадочные породы химического или органогенного происхождения, состоящие, в основном, из углекислого кальция.

Карбонатные породы, используемые для производства извести, по химическому составу разделяются на семь классов (табл. 2)

Таблица 2

**Требования по химическому составу карбонатных пород
для производства известковых вяжущих**

Химический состав	Классы						
	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж
Углекислый кальций (CaCO ₃) в %, не менее	92	86	77	72	52	47	72
Углекислый магний (MgCO ₃) в %, не более	5	6	20	20	45	45	8
Глинистые примеси (Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃ +SiO ₂) в %, не более	3	8	3	8	3	8	20

Из сырья классов А и Б получают соответственно жирную (пластичную) и тощую маломagneзиальную известь, из сырья классов В и Г – магнезиальную, из сырья классов Д и Е – доломитовую, а из сырья класса Ж – гидравлическую.

Основными минералами карбонатных пород являются кальцит CaCO₃, доломит MgCa(CO₃)₂, магнезит MgCO₃. Основными представителями карбонатных пород являются известняки, мела, доломиты, мергели, магнезиты.

Из карбонатов наибольшее распространение получили породы, состоящие из кальцита (известковые породы). По структуре известковые породы разделяются на следующие виды: известковый шпат – правильные кристаллы, часто прозрачные; зернистый известняк, состоящий из отдельных неправильных зерен известкового шпата; плотный известняк – плотный однородный материал скрытокристаллического строения, содержащий механические примеси; мел – мягкая, рыхлая, легко распускающаяся в воде порода, состоящая из мельчайших частиц кальцита; оолитовый известняк – это скопление концентрических скорлуповатых шариков кальцита; известковый туф – ноздреватая пористая порода, образовавшаяся при выпадении кальцита из гидротермальных источников; ракушечник, состоящий из видимых невооруженным глазом ракушек и их обломков; мрамор – метаморфизированный, равномернoзернистый известняк.

В зависимости от содержания глинистых примесей известковые породы делятся на известняки (до 5%), мергелистые известняки (5–25%), мергели (25–50%), глинистые мергели (50–75% глинистых примесей). Высокодисперсный кремнезем и глинистые примеси при их содержании 5–7% и правильно выбранном режиме обжига не снижают качества извести.

В известняках для производства извести нормируется содержание глинистых веществ и доломита, а в известняках для производства цемента – содержание MgO. При производстве извести большое значение имеет физическое состояние карбонатных пород, которое является определяющим при выборе печей для обжига извести.

Доломиты образовались при доломитизации известняков, они широко распространены в природе и обычно содержат примеси кальция, глинистых веществ, кварца и оксидов железа. При производстве вяжущих веществ в зависимости от температуры обжига из доломита можно получать каустический доломит, состоящий из MgO и CaCO₃, доломитовую известь, состоящую из CaO и MgO.

В карбонатном сырье могут присутствовать различные минеральные примеси. Некоторые из них, например хлориды, фториды при обжиге оказывают ускоряющее действие на процесс декарбонизации. Другие же, наоборот, оказывают отрицательное воздействие на обжиг, вызывая образование легкоплавких соединений, которые «привариваются» к стенкам шахтной печи, вызывая тем самым появление так называемого «козла». К таким примесям относятся плавни – соединения железа, щелочные примеси.

Подготовка карбонатного сырья к обжигу зависит от типа печного агрегата. Для шахтных печей известняк дробят до фракции 60–100 мм, для вращающихся печей готовят известняк в виде щебня (15–30 мм), а для мокрого способа производства готовят меловой или известняковый шлам влажностью 38–43%.

1.2.2. Экспериментальная часть

Для проведения работы преподавателем указывается номер пробы карбонатной породы, которую студент должен проанализировать и дать заключение: вид карбонатного сырья; класс, к которому относится данный материал; область применения и возможность получения на его основе строительной извести.

Определение влажности карбонатного сырья. На аналитических весах отвешивают 2–3 г тонкоизмельченного исходного материала в бюксе и помещают в нем в сушильный шкаф при температуре 105–110 °С на 1,5–2 часа. Удаление влаги считают полным, если при двух последовательных взвешиваниях высушенной пробы ее вес не изменяется.

Влажность продукта (W) рассчитывается из соотношения

$$W = \frac{(a_1 - a_2)}{m} \cdot 100 \text{ мас. \%},$$

где a_1 – вес бюкса с навеской до высушивания, г;

a_2 – вес бюкса с навеской после высушивания, г;

m – навеска, г.

Определение ΣSiO_2 + нерастворимого в HCl остатка. Навеску материала (1 г) переносят количественно в фарфоровую чашку и осторожно добавляют, прикрывая чашку часовым стеклом, 10–15 мл концентрированной соляной кислоты ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$). Часовое стекло после окончания реакции обмывают дистиллированной водой, после чего фарфоровую чашку ставят на песчаную баню для выпаривания раствора досуха. В охлажденную ступку с осадком добавляют 5–7 мл концентрированной соляной кислоты ($\rho = 1,19 \text{ г/см}^3$). После растворения осадка раствор вновь выпаривают досуха на песчаной бане. К осадку добавляют 5 мл концентрированной соляной кислоты, разведенной водой в отношении 1:1, и 25–30 мл горячей дистиллированной воды. Раствор затем фильтруется через беззольный фильтр на воронке Бюхнера. Промывка осадка на фильтре производится горячей дистиллированной водой до исчезновения реакции на хлорид-ион. Фильтр вместе с осадком переносят в тигель, осторожно сжигают в муфельной печи и затем прокаливают при температуре 600–800 °С до постоянной массы.

Суммарное содержание SiO_2 и нерастворимого остатка рассчитывается из уравнения

$$G_{\Sigma\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}} = \frac{(a_1 - a_2)}{m} \cdot 100\%,$$

где a_1 – масса тигля с осадком, г;

a_2 – масса пустого тигля, г;

m – масса исходной навески, г;

Определение суммы полуторных оксидов. Для определения R_2O_3 фильтрат, оставшийся после определения SiO_2 и нерастворимого в HCl остатка, выпаривают на водной бане до объема порядка 100–150 мл, после чего к нему добавляют несколько капель концентрированной HNO_3 ($\rho = 1,64 \text{ г/см}^3$). Раствор доводят до кипения и к нему осторожно добавляют 10% раствор NH_4OH до появления слабого запаха аммиака. Образовавшийся осадок отфильтровывают через беззольный фильтр и промывают горячей дистиллированной водой до исчезновения реакции на хлорид-ион. Фильтр с осадком переносят в тигель, осторожно сжигают и прокаливают в муфельной печи.

Содержание R_2O_3 рассчитывается по уравнению

$$G_{R_2O_3} = \frac{(a_1 - a_2)}{m} \cdot 100\%,$$

где a_1 – масса прокаленного тигля с осадком, г;

a_2 – масса пустого тигля, г;

m – масса исходной навески, г;

Определение содержания Ca^{2+} и Mg^{2+} ($CaCO_3$ и $MgCO_3$). Ионы кальция определяют титрованием пробы трилона Б в щелочной среде ($pH = 12$) в присутствии индикатора мурексида (до перехода розовой окраски в сиреневую). Определение суммарного содержания ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} производится титрованием пробы раствора трилона Б в среде аммиачного буферного раствора в присутствии индикатора хромоген черный или хром темно-синий. Окраска раствора изменяется при этом от малиново-красной до синей. Содержание в растворе ионов магния определяется по разности между показаниями первого и второго титрований.

Фильтрат после определения R_2O_3 количественно переносят в мерную колбу емкостью 250 мл и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Из мерной колбы отбирают 25 мл раствора в коническую колбу, добавляют к нему 50–100 мл дистиллированной воды, 5–10 мл 1 н раствора $NaOH$ для создания щелочной среды, 5–6 капель индикатора мурексида и титруют 0,05–0,1 н раствором трилона Б до перехода розовой окраски в сиреневую.

Содержание Ca^{2+} в пересчете на $CaCO_3$ рассчитывают по формуле

$$C_{\text{CaCO}_3} = \frac{V \cdot K \cdot N \cdot 250 \cdot \text{Э}_{\text{CaCO}_3}}{m \cdot 25 \cdot 1000} \cdot 100 \text{ мас. \%},$$

где V – количество трилона Б, пошедшее на титрование пробы, мл;

N – нормальность раствора трилона Б;

K – поправочный коэффициент к нормальности трилона Б;

m – навеска исходного материала, г;

Э_{CaCO_3} – вес 1 г-экв CaCO_3 ($\text{Э}_{\text{CaCO}_3} = 50,04$).

Титрование раствора трилоном Б с индикатором хром темно-синий получают суммарное содержание ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в растворе. Титруя параллельную пробу трилоном Б с мурексидом, получают содержание в растворе ионов Ca^{2+} .

Расчет содержания MgCO_3 производится по формуле

$$G_{\text{MgCO}_3} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot K \cdot N \cdot 250 \cdot \text{Э}_{\text{MgCO}_3}}{m \cdot 25 \cdot 1000} \cdot 100 \text{ мас. \%},$$

где V_1 – количество трилона Б, пошедшее на титрование пробы с индикатором хром темно-синий, мл;

V_2 – количество трилона Б, пошедшее на титрование пробы с индикатором мурексидом, мл;

N – нормальность раствора трилона Б;

K – поправочный коэффициент к нормальности трилона Б;

m – навеска исходного материала, г;

Э_{MgCO_3} – вес 1 г-экв MgCO_3 ($\text{Э}_{\text{MgCO}_3} = 42,16$).

Обработка результатов и составление отчета. Полученные результаты представляются в виде табл. 3

Таблица 3

Результаты выполнения работы

Показатели	Проба 1	Проба 2
Влажность материала, мас. %		
ΣSiO_2 + нерастворимый остаток, мас. %		
R_2O_3 , мас. %		
CaCO_3 , мас. %		
MgCO_3 , мас. %		
Вид исследованного материала		
Область применения установленного материала		

Литература

1. Пашенко А. А., Сербин В. П., Старчевская Е. А. Вяжущие материалы. – Киев: Вища школа, 1985. – 489 с.
2. Бутт Ю. М., Тимашев В. В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1973. – 503 с.
3. Волженский А. В., Буров Ю. С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества. – М.: Стройиздат, 1979. – С. 176–189.

Контрольные вопросы

1. Классификация сырья для производства известковых вяжущих веществ.
2. Физические свойства сырья: твердость, хрупкость, прочность, плотность, влажность.
3. Влияние свойств сырья на качество извести.
4. Примеси в карбонатном сырье и их влияние на процесс обжига.
5. Подготовка карбонатного сырья к обжигу в различных печах.

Задание 1.3. Определение гранулометрического состава глинистой породы

1.3.1. Краткие теоретические сведения

Применение глинистых пород для изготовления силикатных изделий обусловлено не только их химическим и вещественным (минералогическим) составом, но и, в значительной степени, гранулометрическим составом. От содержания в нем частиц разных размеров зависят формовочные свойства керамических масс, их отношение к сушке, обжигу и т. д. Наибольшей дисперсностью обладает глинистая часть породы. В производстве тонкой керамики пользуются шестичленной классификацией гранулометрического состава глин, относя к глинистому веществу только фракцию 1 мкм. В производстве грубой керамики применяют трехчленную классификацию, относя к глинистой фракции частицы размером до 5 мкм, к пылевидной – 5–50 мкм, песчаной – от 50 мкм до 2 мм. В соответствии с ГОСТ 9169–75 и в зависимости от содержания тонкодисперсных фракций глины классифицируют на группы (табл. 4)

Анализ гранулометрического состава глинистых пород основан на определении размера зерен под микроскопом, разделении на ситах,

набухании, оседании в спокойной и движущейся воде под действием силы тяжести или центробежной силы.

Простым и быстрым методом определения гранулометрического состава глинистого сырья является метод Сабанина, который основан на свойстве частиц различных диаметров осаждаться в неподвижной жидкости с неодинаковой скоростью.

Таблица 4

Классификации глин по содержанию тонкодисперсных фракций

Наименование групп	Содержание частиц, %, размером, мм, менее	
	0,01	0,001
Высокодисперсное	85	60
Среднедисперсное	60 до 85	40 до 60
Низкодисперсное	30 до 60	15 до 40
Грубодисперсное	30 и >	15 и >

Зависимость скорости осаждения от размера частиц описывается формулой Стокса.

$$V = 2r^2 g(\rho_2 - \rho_{ж}) / g\eta,$$

где V – скорость падения частиц в жидкости, м/с;

r – радиус частицы, м;

g – ускорение силы тяжести, м/с²;

ρ_2 – плотность частиц, кг/м³;

$\rho_{ж}$ – плотность жидкости, кг/м³;

η – вязкость жидкости, Н · с/м².

Для ориентировочных расчетов формулу можно упростить, приняв $\rho_{ж} = 1000$ кг/м³ и $\eta_3 = 0,00114$ Н · с/м² (для воды при $t = 15$ °С); $\rho_2 = 2650$ кг/м³. Тогда диаметр частиц ($d = 2$) будет равным

$$d = 0,1127\sqrt{V}.$$

Если известна скорость падения частиц разной величины, их можно разделить на фракции, сливая часть столба жидкости высотой H , содержащей во взвешенном состоянии частицы определенных размеров. Сливание производят через определенные промежутки времени с момента взмучивания суспензии. Многократным повторением операции взмучивания и сливания практически полностью выделяют фракции частиц с определенной скоростью падения и, следовательно,

одного размера. Изменяя, в зависимости от скорости падения частиц, высоту столба сливаемой жидкости, а также время отстаивания, можно разделить исследуемый материал на любые фракции. Практически с помощью этого метода можно достаточно быстро и точно разделить материалы на отдельные фракции, содержащие частицы размером от 0,25 до 0,01 мм. Определение производится на приборе (рис. 1), состоящем из подставки 1, на которую ставится площадка 2. Строгое горизонтальное положение подставки 1 площадки 2 достигается при помощи уровня и опорных винтов.

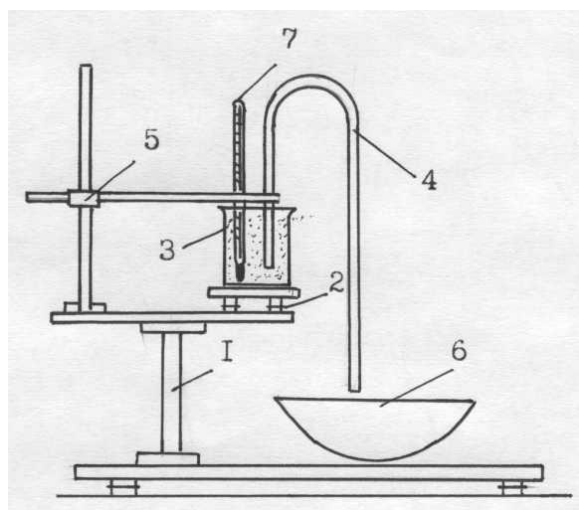


Рис. 1. Прибор для определения гранулометрического состава глинистых пород

На площадку 2 ставят отградуированный стакан 3 с делениями на расстоянии 2, 4, 6 и 12 от дна стакана. В стакан 3 опускают сифон 4, закрепленный при помощи муфты 5 так, чтобы всасывающий конец был опущен на 2 мм ниже первого деления, обозначенного цифрой 2. На нижнюю площадку подставки 1 ставят сосуд 6, вместимостью 3–5 л, предназначенный для слива суспензии из стакана; для этой же цели служит второй сосуд, вместимостью 1,5–2 л.

Перемешивание суспензии в стакане производят стеклянной палочкой 7 с плоским резиновым наконечником.

Кроме того, к прибору прилагаются: секундомер, уровень для проверки горизонтального положения площадок прибора и четыре фарфоровые чашки – две ($d = 15–17$ см) – для приготовления суспензии и две ($d = 5–7$ см) – для выпаривания и высушивания полученных в процессе анализа фракций. Подготовка глины к анализу производится в конической колбе вместимостью 200–250 см³ со вставленным холодильником или стеклянной трубкой длиной 25–30 см.

1.3.2. Экспериментальная часть

Подготовка пробы к анализу 10 г исследуемого материала, предварительно высушенной массы при $t = 105$ °С, разминают в фар-

фарфоровой ступке (применять растирание не рекомендуется, так как при этом крупные частицы материала неизбежно измельчаются) и просеивают через сито с отверстиями диаметром 0,50 мм. Остаток на сите переносят в ступку, вновь разминают и отсеивают. Разминание и отсеивание повторяют до тех пор, пока на сите не останутся отдельные зерна, которые затем тщательно смешивают с прошедшим сквозь сито материалом.

Из подготовленного материала берут, с точностью до 0,0001 г, две навески: одну (4–5 г) – для анализа, а другую (1 г) – для определения влажности. Определение влажности ведут параллельно с анализом и в дальнейшем все расчеты проводят на абсолютно сухую навеску. Навеску, взятую для анализа, переносят в плоскодонную или другую колбу, вместимостью 200–250 см³, добавляют 150 мл дистиллированной воды и для диспергации 11 мл 4%-ного раствора пиррофосфата натрия. Колбу закрывают пробкой с обратным холодильником или со стеклянной трубкой длиной 25–30 см, обернутой мокрой фильтрованной бумагой. Содержимое колбы кипятят в течение 1 ч, наблюдая при этом за тем, чтобы жидкость не разбрызгивалась по стенкам.

Определение гранулометрического состава пробы. Прокипяченную и охлажденную суспензию переносят при помощи промывалки на сито, с диаметром отверстий 0,25 мм (сито вставляют в большую фарфоровую чашку) и заливают таким количеством воды, чтобы ее уровень был несколько выше дна сита. Для облегчения прохождения суспензии через сито его осторожно поднимают из воды и опускают в нее, повторяя эту операцию до тех пор, пока на сите не останутся отдельные зерна. Затем сито вынимают из воды и остаток на нем промывают до тех пор, пока не станет стекать совершенно чистая вода. Чтобы проверить, чисто ли промыто сито, его с остатком переносят в другую фарфоровую чашку и снова несколько раз промывают, как указано выше. При правильно проведенной операции во второй чашке собирается небольшое число частичек, которые добавляют к основной части суспензии. Остаток на сите осторожно переносят в предварительно взвешенную фарфоровую чашку, высушивают при $t = 105–110$ °С и взвешивают. Массу остатка выражают в процентах к массе сухой исходной навески.

$$\varphi = \frac{g_1}{g} \cdot 100,$$

где φ – содержание фракции более 0,25 мм, %;

g_1 – масса фракции более 0,25 мм, г;

g – масса исходной навески, г.

После отделения частиц диаметром более 0,25 мм производят отделение частиц диаметром менее 0,01 мм. Для этого предварительно проверяют по уровню горизонтальное положение верхней и нижней площадок прибора Сабанина (см. рис.). Затем сифон 4 наполняют водой и укрепляют его в муфте 5 в таком положении, чтобы всасывающий его конец находился в стакане 3 на 2 мм ниже деления с цифрой 2.

Суспензию, содержащую частицы меньше 0,25 мм, после отстаивания в течение 20–25 с в фарфоровой чашке осторожно сливают без осадка во вторую фарфоровую чашку, где вновь отстаивают в течение 45–60 с. После этого сливают с помощью стеклянной палочки части взвеси в стакан 3 до отметки 4.

Такой порядок последовательного перенесения суспензии из чашки в чашку и затем в стакан, а не сразу из первой чашки в стакан устанавливается для того, чтобы грубо разделить частицы материала для ускорения и облегчения дальнейшего процесса окончательного разделения их на фракции.

Взвесь в стакане 3 взмучивается стеклянной палочкой 7 надетым на нее плоским наконечником, затем, через 225 с (при температуре, равной 18–20 °С) с момента прекращения движения суспензии в стакане, когда во взвешенном состоянии в столбе воды между делениями 2 и 4 останутся только частицы диаметром меньше 0,01 мм, сливают сифоном 4 в большой стеклянный цилиндр 6. После сливания первой порции частиц диаметром меньше 0,01 мм в стакан 3 переносят новую порцию суспензии путем взмучивания ее в первой чашке, сливания без осадка во вторую чашку, а затем в стакан до отметки 4. Суспензию в стакане взмучивают и через 225 с сливают. Время отстаивания суспензии в стакане часто используют для растирания (пальцем с надетым на него резиновым наконечником) находящегося в первой чашке осадка, что несколько ускоряет процесс анализа.

Эти операции – растирание, слив без остатка, взмучивание – продолжают до тех пор, пока осадок в чашке не перестанет давать мути и вода над осадком через 225 с после взмучивания не останется со-

вершено прозрачной. После этого весь осадок из чашки переливают в стакан, взмучивают и через 225 с сливают. Операции взмучивания и сливания из стакана продолжается до тех пор, пока сливаемая часть жидкости не станет прозрачной, что является признаком полного отделения частиц диаметром 0,01 мм и меньше. После отделения частиц диаметром 0,01 и менее мм приступают к разделению частиц на фракции 0,05–0,01 мм и 0,05–0,25 мм. Для этого в мерный стакан, содержащий в виде осадка частицы размером 0,25–0,05 мм, вливают дистиллированную воду до отметки 12, а всасываемый конец сифона устанавливают на отметке 6. Суспензию в стакане хорошо взмучивают стеклянной палочкой, давая ей затем отстояться в течение 29 с. За это время частицы величиной от 0,25 до 0,05 мм опускаются ниже отметки 6. В слое жидкости между отметками 12 и 6 остаются частицы, размером меньше 0,05 мм. Этот слой жидкости сливают сифоном в стакан из химико-лабораторного стекла. Данную операцию последовательно повторяют до тех пор, пока жидкость между отметками 12 и 6 после перемешивания суспензии через 29 с не станет совершенно прозрачной. В результате отмучивания получают две фракции: первую – в мерном стакане, состоящую из частиц величиной от 0,25 до 0,05 мм, и вторую – с частицами от 0,05 до 0,01 мм – в лабораторном стакане. После отстаивания суспензий до полного осаждения частиц, чистую воду над осадками сливают сифоном. Затем каждую фракцию отдельно переносят в предварительно высушенные и взвешенные фарфоровые чашки диаметром 5–7 см, туда же ополаскивают стаканы. Содержимое чашек сначала выпаривают на водяной бане до полного удаления воды, а затем высушивают в сушильном шкафу при $t = 105\text{--}110\text{ }^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Сухие осадки взвешивают и количество их выражают в процентах к массе исходной навески. Для расчета пользуются формулами

$$G_3 = \frac{g_3}{g} \cdot 100;$$

$$G_4 = \frac{g_4}{g} \cdot 100,$$

где G_3 и G_4 – содержание каждой фракции, %;

g_3 и g_4 – массы остатков каждой фракции, г;

g – масса исходной навески, г.

Количество частиц меньше 0,01 мм G_2 , % находят по разности

$$G_2 = 100 - (G_1 + G_3 + G_4).$$

Форма записи результатов наблюдений приведена в табл. 5

Таблица 5

Гранулометрический состав исследуемого материала

Наименование материала	Гранулометрический состав, %			
	0,25 мм	0,25–0,05 мм	0,05–0,01 мм	0,01 мм

Литература

1. Бобкова Н. М., Дятлова Е. М., Куницкая Т. С. Общая технология силикатов. – Минск: Вышэйшая школа, 1987. – С. 110 – 117.
2. Юшкевич М. О. Технология керамики. – М.: Высшая школа, 1988.
3. Книгина Г. И. Лабораторные работы по технологии строительной керамики и искусственных пористых заполнителей. – М.: Высшая школа, 1985. – С. 8 – 38 .

Контрольные вопросы

1. Классификация глин. Влияние минералогического состава глин на их свойства.
2. Методы определения гранулометрического состава глин.
3. Последовательность гранулометрического состава глин по методу Сабанина.

Задание 1.4. Оценка качества песков

1.4.1. Краткие теоретические сведения

Песок представляет собой механическую смесь минеральных частиц и зерен различных горных пород размерами до 5 мм. Различают следующие виды песка: природный, из отсевов дробления, дробленый.

Эти пески могут быть обогащенными, т.е. с улучшенными качественными показателями, в первую очередь, зерновым составом, что достигается применением специального оборудования.

Природный и дробленый пески могут быть фракционированными – разделенными на две (например, по граничному зерну, соответствующему размерам отверстий контрольных сит – 1,25 и 0,63 мм) или более фракции. Возможно применение смеси песков природного и из отсевов дробления.

В соответствии с ГОСТ 8736–93 песок в зависимости от значений нормируемых показателей качества (зернового состава, содержания пылевидных и глинистых частиц) подразделяют на два класса: 1 и 2.

В качестве мелкого заполнителя для бетона песок должен отвечать требованиям ГОСТ 26633–91.

Пески для бетонов выбирают по зерновому составу, содержанию пылевидных и глинистых частиц, петрографическому составу, радиационно-гигиенической характеристике. При подборе состава бетона учитывают плотность и пустотность, а для песков из отсевов дробления – водопоглощение и прочность исходной горной породы на сжатие в насыщенном водой состоянии.

1.4.2. Экспериментальная часть

Проводятся испытания нескольких различных песков (например, природных различной крупности, из отсевов дробления) методами ГОСТ 8735–88.

Каждая бригада получает индивидуальное задание на испытание одного из них.

В работе определяют:

1. Показатели качества песка в соответствии с требованиями ГОСТ 8736–93:

- зерновой состав и модуль крупности;
- содержание пылевидных частиц.

2. Качественные характеристики:

 - среднюю плотность зерен;
 - среднюю насыпную плотность;
 - пустотность (объем межзерновых пустот).

3. Технологическую характеристику песка – водопотребность в растворе.

Определение показателей качества песка. Определение зернового состава и модуля крупности песка. Зерновой или гранулометрический состав песка характеризуется содержанием в нем зерен различной крупности.

Высушенную до постоянной массы пробу песка (2 кг) просеивают сквозь сита с круглыми отверстиями диаметром 10 мм и 5 мм для выявления засоренности песка зернами гравия или щебня.

Остатки на ситах взвешивают и вычисляют содержание в песке фракции гравия с размерам 5–10 мм (Γ_{p5}) и свыше 10 мм (Γ_{p10}) в процентах по массе по формулам

$$\Gamma_{p5} = \left(\frac{M_5}{M} \right) \cdot 100; \quad \Gamma_{p10} = \left(\frac{M_{10}}{M} \right) \cdot 100,$$

где M_5 и M_{10} – остатки на ситах с круглыми отверстиями диаметром соответственно 5 и 10 мм,

M – масса пробы, г.

Из пробы песка, прошедшего сквозь указанные выше сита, отбирают навеску массой 1000 г и просеивают ее сквозь набор сит 2,5; 1,25; 0,63; 0,315 и 0,16 мм механическим и ручным способом

Окончание просеивания можно определить упрощенным способом: при интенсивном встряхивании каждого сита над листом бумаги практически не должно наблюдаться падения зерен песка.

По результатам просеивания вычисляют

- частные остатки на каждом сите a_i , в %, по формуле

$$a_i = \left(\frac{m_i}{m} \right) \cdot 100,$$

где m_i – масса остатка на данном сите, г;

m – масса просеиваемой навески, г;

- полный остаток на каждом сите A в процентах по формуле

$$A = a_{2,5} + a_{1,25} + \dots + a_i$$

где $a_{2,5} + a_{1,25} + \dots + a_i$ – частные остатки на ситах с большим размером отверстий, начиная с сита 2,5 мм, 1,25 мм и т. д., %;

a_i – частный остаток на данном сите, %;

- модуль крупности песка (без фракции с размером зерен крупнее 5 мм):

$$M_k = \frac{A_{2,5} + A_{1,25} + A_{0,63} + A_{0,315} + A_{0,16}}{100},$$

где $A_{2,5} + A_{1,25} + A_{0,63} + A_{0,315} + A_{0,16}$ – полные остатки на соответствующих контрольных ситах.

Сумма полных остатков в вышеприведенной формуле может быть вычислена также по значениям частных остатков.

$$A = 5a_{2,5} + 4a_{1,25} + 3a_{0,63} + 2a_{0,315} + a_{0,16}$$

Результаты определения зернового состава песка записывают в табл. 6 и изображают графически в виде кривой просеивания.

Таблица 6

Остатки на ситах, %	Размеры отверстий сит, мм					Проход сквозь сито 0,16 мм, %
	2,5	1,25	0,63	0,315	0,16	
Частотные	$a_{2,5}$	$a_{1,25}$	$a_{0,63}$	$a_{0,315}$	$a_{0,16}$	$100 - A_{0,16}$
Полные	$A_{2,5}$	$A_{1,25}$	$A_{0,63}$	$A_{0,315}$	$A_{0,16}$	—

Требования ГОСТ 26633–91 в графическом выражении представлены на рис. 2.



Рис. 2. График зернового состава мелкого заполнителя:

1 – допускаемая нижняя граница крупности песка ($M_k = 1,5$); 2 – рекомендуемая нижняя граница крупности песка ($M_k = 2,0$) для бетонов класса В15 и выше; 3 – нижняя граница ($M_k = 2,5$) для бетонов класса В25 и выше; 4 – допускаемая верхняя граница песков ($M_k = 3,25$)

По ГОСТ 8736–93 предусмотрено деление песка на группы по крупности:

1 класс – очень крупный (песок из отсевов дробления), повышенной крупности, крупный, средний и мелкий;

2 класс – очень крупный (песок из отсевов дробления), повышенной крупности, крупный, средний, мелкий, очень мелкий, тонкий и очень тонкий.

Каждую группу песка характеризуют значением модуля крупности и полным остатком песка на сите с сеткой № 063, указанным в табл. 7.

Таблица 7

Группа песка	Модуль песка M_k	Полный остаток на сите № 063, % по массе
Очень крупный	свыше 3,5	свыше 75
Повышенной крупности	3,0–3,5	65 до 75
Крупный	2,5–3,0	45–65
Средний	2,0–2,5	30–45
Мелкий	1,5–2,0	10–30
Очень мелкий	1,0–1,5	до 10
Тонкий	0,7–1,0	не нормируются
Очень тонкий	до 0,7	не нормируется

Модуль крупности песков для тяжелых и мелкозернистых бетонов находится в пределах 1,5–3,25, причем для бетонов с прочностью 20 МПа и выше M_k должен быть не менее 2, а прочностью 35 МПа и выше – не менее 2,5.

Определение содержания пылевидных и глинистых частиц отмучиванием. Испытание заключается в выделении из навески частиц размером менее 0,05 мм. Для этого навеску песка массой 1000 г помещают в сосуд и заливают водой так, чтобы высота слоя воды над песком была около 200 мм. Песок выдерживают в воде около 2 ч, периодически перемешивая.

После этого содержание сосуда снова энергично перемешивают и оставляют в покое на 2 мин, затем сливают полученную при промывке суспензию, оставляя слой ее над песком высотой не менее 30 мм. Снова доливают воду до первоначального уровня (200 мм) и продолжают промывку песка в указанной последовательности до тех пор, пока вода после промывки не будет прозрачной. Затем промытый песок высушивают до постоянной массы m_1 .

Содержание в песке отмучиваемых пылевидных и глинистых частиц $P_{отм}$ в процентах по массе

$$P_{отм} = \frac{m_1 - m}{m} \cdot 100,$$

где m_1 – масса высушенной навески до отмучивания, г;

m – масса высушенной навески после отмучивания, г.

По ГОСТ 8736–93 содержание в песке пылевидных и глинистых частиц не должно превышать значений, указанных в табл. 8.

Характеристика песка

Класс и группа песка	Содержание пылевидных и глинистых частиц в песке	
	природном	Из отсевов дробления
1 класс		
Очень крупный	–	3
Повышенной крупности, крупный и средний	2	3
Мелкий	3	5
2 класс		
Очень крупный	–	10
Повышенной крупности, крупный и средний	3	10
Мелкий и очень мелкий	5	10
Тонкий и очень тонкий	10	не нормируется

Определение качественных характеристик песка. Определение средней плотности зерен песка (ускоренный метод при помощи прибора Ле-Шателье). Просеянный сквозь сито с размером отверстий 5 мм и высушенный до постоянной массы песок охлаждают до комнатной температуры в стаканчике или фарфоровой чашке, которые помещают в эксикатор над крепкой серной кислотой или над безводным хлористым кальцием.

Для определения плотности песка берут две навески массой по 75 г каждая. Прибор наполняют водой до нижней нулевой черты (по нижнему мениску). Каждую навеску песка через воронку прибора всыпают ложечкой небольшими равномерными порциями до тех пор, пока уровень жидкости в приборе, определенный по нижнему мениску, не поднимается до риски с делением 20 мм (или другим делением в пределах верхней градуированной части прибора).

Для удаления пузырьков воздуха прибор поворачивают несколько раз вокруг его вертикальной оси.

Остаток песка, не вошедший в прибор, взвешивают; все взвешивания производят с точностью до 0,01 г.

Средняя плотность зерен песка ρ_k , г/см³

$$\rho_k = (m - m_1) / V,$$

где m – масса навески песка, г;

m_1 – масса остатка песка, г;

V – объем воды, вытесненный песком, мл.

Расхождение между результатами двух определений плотности не должно быть больше $0,02 \text{ г/см}^3$. В случаях больших расхождений производят третье определение и вычисляют среднее арифметическое двух больших определений.

Определение средней насыпной плотности песка в стандартном неуплотненном состоянии. Высушенный до постоянной массы и просеянный сквозь сито с круглыми отверстиями диаметром 5 мм песок насыпают с высоты 10 см в предварительно взвешенный мерный цилиндр вместимостью 1 л до образования над верхом цилиндра конуса. Конус без уплотнения песка снимают вровень с краями сосуда металлической линейкой, после чего сосуд с песком взвешивают.

Средняя насыпная плотность песка ρ_n , кг/м^3

$$\rho_n = \frac{m - m_1}{V},$$

где m – масса мерного сосуда, кг;

m_1 – масса мерного сосуда с песком, кг;

V – объем сосуда, м^3 .

Определение насыпной плотности производят два раза, каждый раз набирая новую порцию песка.

Определение пустотности песка. Пустотность песка $V_{\text{п}}$ в процентах по объему

$$V_{\text{п}} = \left(1 - \frac{\rho_n}{\rho_k \cdot 1000} \right) \cdot 100,$$

где ρ_k – средняя плотность зерен песка, г/см^3 ;

ρ_n – средняя насыпная плотность песка, кг/м^3 .

Определение технологической характеристики песка. Определение водопотребности в растворе. Сначала устанавливают расплыв цементной пасты при $(В/Ц)_{\text{ц}}$, соответствующий ее нормальной густоте. Для этого 900 г перемешивают с водой в течение 5 мин и определяют расплыв конуса на встряхивающем столике по стандартной методике (ГОСТ 310.4–81). Расплыв конуса после 30 встряхиваний должен составлять 170 мм.

Затем подбирают $(В/Ц)_р$, при котором раствор 1:2 на испытуемом песке также имеет распыл 170 мм. Для этого 300 г цемента и 600 г песка перемешивают в течение 1 мин всухую и 5 мин с водой, после чего по стандартной методике определяют распыл конуса на встряхивающем столике.

По результатам определения строят график распыла конуса от водоцементного отношения раствора $(В/Ц)_р$, по которому определяют $(В/Ц)_р$, соответствующий распылу конуса 170 мм. Водопотребность песка $V_{п}$, %

$$V_{п} = \frac{\overline{В/Ц}_р - \overline{В/Ц}_к}{2} \cdot 100.$$

Результаты всех выполненных в лабораторной работе определений и вычислений сводятся в табл. 9.

Таблица 9

Свойства исследованного песка

№ бригады	Испытуемый песок (вид)	Модуль крупности, M_k	Содержание пылевидных и глинистых частиц, $P_{отм}$, %	Средняя плотность зерен, ρ_k , г/см ³	Средняя насыпная плотность ρ_n , кг/м ³	Пустотность, $V_{п}$, %	Водопотребность $V_{п}$, %	Примечание

В заключение делаются выводы о пригодности испытываемых песков для применения их в бетонах и растворах. Дается сравнительная оценка качества песков.

Лабораторная работа № 2

РАСЧЕТ, ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СЫРЬЕВЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Цель работы – освоить методику расчета сырьевых смесей для получения силикатных материалов, а также определения ряда характеристик сырьевой смеси, контролируемых в сырьевом отделении предприятия.

Задание 2.1. Расчет, получение и исследование реологических свойств цементной сырьевой смеси

2.1.1. Краткие теоретические сведения

Существуют два основных способа приготовления сырьевой смеси: мокрый и сухой. Мокрый способ предполагает помол и смешение сырьевых компонентов в присутствии воды, при этом получается водная суспензия с влажностью 38–45%, называемая шламом. При сухом способе помол и смешение происходят в сухом виде, в результате получается порошкообразная смесь компонентов, называемая сырьевой мукой.

Последовательность операций по приготовлению цементных сырьевых смесей изображена на рис. 3.

Каждый из способов имеет свои достоинства и недостатки. При мокром способе помол происходит легче, достигается высокая степень гомогенизации, что приводит к повышению качества клинкера, но расход топлива на обжиг в 1,5–2 раза выше, чем при сухом способе. Основное преимущество сухого способа заключается в меньших теплозатратах на производство тонны клинкера, но в силу того, что сухой помол осуществить сложнее, то удельные электрозатраты на измельчение выше. Кроме того, этот способ очень чувствителен к естественной влажности сырья и часто требует его предварительной сушки. Однородность муки вследствие расслаивания при транспортировке будет ниже и, как следствие, – более низкое качество клинкера и цемента.

Основные критерии качества подготовленной сырьевой смеси – титр (содержание $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$), тонкость помола (остаток на сите № 02 и № 008) и однородность химического состава. При мокром способе добавляется и такая характеристика, как растекаемость шлама.



Рис. 3. Способы приготовления сырьевой смеси

1.1.2. Экспериментальная часть

Лабораторная работа состоит из нескольких этапов:

- расчет состава сырьевой смеси;
- приготовление сырьевой смеси по мокрому способу;
- исследование свойств сырьевой смеси.

Расчет состава сырьевой смеси заключается в определении соотношения между исходными сырьевыми материалами, которые обеспечивают получение клинкера заданного минералогического состава. Эта задача решается аналитическими (расчетными) или графическими методами (при помощи разработанных диаграмм), на практике пользуются в основном расчетными методиками.

Характеристика проектируемого клинкера, обычно задается коэффициентом насыщения и модулями или процентным содержанием основных клинкерных минералов. Для получения заданного состава клинкера смесь должна состоять из определенного числа компонентов. В зависимости от числа компонентов, различают двух-, трех-, четырехкомпонентную сырьевую смесь. Взаимосвязь между количеством компонентов и характеристиками клинкера показана в табл. 10.

Таблица 10

Характеристика клинкера в зависимости от количества компонентов сырьевой смеси

Характеристики, которые задаются	Заданный минералогический состав	Необходимое количество компонентов в сырьевой смеси
KH, n, p	C_3S, C_2S, C_3A, C_4AF	4
KH, n	C_3S, C_2S	3
KH, p	C_3S, C_2S, C_3A	3
KH	C_3S, C_2S	2

При использовании для обжига клинкера твердого топлива расчет смеси независимо от числа исходных компонентов проводится с учетом присадки золы к клинкеру.

Как пример расчета портландцементной сырьевой смеси рассмотрим случай, когда состав клинкера задается только коэффициентом насыщения и для составления состава смеси необходимо использовать два компонента.

Расчет двухкомпонентной сырьевой смеси без учета присадки золы топлива проводят по коэффициенту насыщения (KH) и по известному химическому составу каждого компонента (мела и глины). Состав смеси характеризуется количеством частей одного из компонентов, что приходится на одну часть другого компонента.

Так, пусть x частей первого компонента приходится на одну часть второго компонента, то необходимое содержание основных оксидов в двухкомпонентной сырьевой смеси может быть выражен следующими уравнениями:

$$C_0 = \frac{x C_1 + C_2}{x + 1}; \quad A_0 = \frac{x A_1 + A_2}{x + 1};$$

$$S_0 = \frac{x S_1 + S_2}{x + 1}; \quad F_0 = \frac{x F_1 + F_2}{x + 1};$$

где C_0, A_0, S_0, F_0 – процентное содержание основных оксидов (CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 соответственно) в сырьевой смеси, которое обеспечивает содержание клинкера с заданными коэффициентом насыщения;

$C_1, C_2, S_1, S_2, A_1, A_2, F_1, F_2$ – процентное содержание основных оксидов в первом или втором компонентах.

Для определения величины (x) значения C_0, A_0, S_0, F_0 подставляются в упрощенную формулу коэффициента насыщения KH , потому что остается неизвестным, какое количество CaO , SiO_2 и SO_3 находится в клинкере в свободном состоянии. Кроме того, SO_3 частично улетучивается в процессе обжига

$$KH = \frac{C_0 - (1,65A_0 + 0,35F_0)}{2,8S_0}$$

и решая данное уравнение относительно (x), получаем формулу для расчета двухкомпонентной сырьевой смеси с заданным коэффициентом насыщения.

$$x = \frac{2,8S_2 \cdot KH + 1,65A_2 + 0,35F_2 - C_2}{C_1 - 2,8S_1 \cdot KH - 1,65A_1 - 0,35F_1}$$

Пример. Рассчитать двухкомпонентную сырьевую смесь, в которой первый компонент – мел, второй – глина, химический состав компонентов представлен в табл. 11.

Таблица 11

Химический состав компонентов

Наименование компонента	Состав, %						Сумма
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Прочие	ППП	
Мел	54,94	1,92	1,03	0,65	0,58	40,95	100
Глина	2,54	64,79	14,45	7,43	6,08	4,76	100

Принимаем коэффициент насыщения 0,92.

При указанном химическом составе мела и глины их соотношение x в сырьевой смеси должно быть

$$x = \frac{2,8 \cdot 64,79 \cdot 0,92 + 1,65 \cdot 14,45 + 0,35 \cdot 7,43 - 2,54}{54,94 - 2,8 \cdot 1,92 \cdot 0,92 - 1,65 \cdot 1,08 - 0,35 \cdot 0,63} = \frac{137,16}{48,18} = \frac{3,89}{1}$$

Таким образом, на каждую часть глины следует взять 3,89 части мела. В процентном выражении это составляет: мела – 79,95; глины –

20,05. Химический состав сырьевой смеси и клинкера при таком соотношении исходных компонентов представлен в табл. 12.

Таблица 12

Химический состав сырьевой смеси и клинкера

Наименование компонента	Состав, %						Сумма
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Прочие	ППП	
<u>Компоненты</u> 79,95 части мела	43,92	1,54	0,82	0,51	0,42	32,74	79,95
20,05 части глины	0,46	13,02	2,91	1,47	1,23	0,96	20,05
Сырьевая смесь	44,38	14,56	3,73	1,98	1,65	33,70	100,0
Клинкер	66,52	21,95	5,65	2,99	2,49	–	100,0

Химический состав клинкера при известном химическом составе сырьевой смеси находят умножением процентного состава каждого оксида в смеси на коэффициент K , который в данном случае равен

$$K = \frac{100}{100 - 33,7} = 1,508,$$

где K – коэффициент, который показывает, во сколько раз увеличится относительное содержание твердых оксидов в сырьевой смеси после обжига, т. е. после удаления газообразных продуктов – потерь при прокаливании;

33,7 – потери при прокаливании смеси.

Для проверки верности производственного расчета двухкомпонентной сырьевой смеси вычисляют коэффициент насыщения. Он должен равняться заданному, который принят в данном примере, т. е. 0,92.

$$KH = \frac{66,92 - (1,65 \cdot 5,65 + 0,35 \cdot 2,99)}{2,8 \cdot 21,95} = \frac{56,6}{61,46} = 0,92.$$

Полученный коэффициент насыщения совпадает с заданной величиной, что подтверждает правильность расчета.

При расчете трехкомпонентной сырьевой смеси задают две характеристики состава портландцементного клинкера: коэффициент насыщения, силикатный или глиноземистый модуль.

В том случае, если силикатный модуль является второй заданной характеристикой, выбор третьего компонента (корректирующей добавки) зависит от необходимости повысить или снизить силикатный модуль.

В первом случае таким компонентом служит материал, обогащенный кремнеземом (трепел, глина с высоким содержанием кремнезема, песок и др.), во втором – материал, обогащенный глиноземом или оксидом железа (пиритные огарки, железные руды, бокситы и др.). Глиноземистый или железосодержащий материал как корректирующая добавка выбирается в зависимости от того, как необходимо изменить глиноземистый модуль одновременно с силикатным.

Если второй заданной характеристикой является глиноземистый модуль, то для повышения его значения обычно используют высокоглиноземистую глину или бокситы, а для снижения – пиритные огарки и железную руду. Введение добавок для корректирования глиноземистого модуля одновременно снижает величину силикатного модуля.

Если состав клинкера задан величиной КН и силикатным модулем, то, принимая, что в сырьевой смеси на одну массовую часть третьего компонента приходится x частей первого компонента и y частей второго компонента, содержащих соответственно

$$C_0 = \frac{x C_1 + y C_2 + C_3}{x + y + 1}; \quad A_0 = \frac{x A_1 + y A_2 + A_3}{x + y + 1};$$

$$S_0 = \frac{x S_1 + y S_2 + S_3}{x + y + 1}; \quad F_0 = \frac{x F_1 + y F_2 + F_3}{x + y + 1};$$

которые характеризуют количество основных оксидов в сырьевой смеси, необходимо подставить в формулы

$$KH = \frac{C_0 - 1,65A_0 + 0,35F_0}{2,8S_0}; \quad n = \frac{S_0}{A_0 + F_0}.$$

После подстановки C_0 , A_0 , S_0 , F_0 получим систему двух линейных уравнений с двумя неизвестными

$$x(C_1 - 2,8S_1 \cdot KH - 1,65A_1 - 0,35F_1) + y(C_2 - 2,8S_2 \cdot KH - 1,65A_2 - 0,35F_2) = 2,8S_3 \cdot KH + 1,65A_3 + 0,35F_3 - C_3;$$

$$x(S_1 - nA_1 - nF_1) + y(S_2 - nA_2 - nF_2) = nA_3 - nF_3 - S_3.$$

Для удобства принимаем следующие сокращения:

$$a_1 = C_1 - 2,8S_1 \cdot KH - 1,65A_1 - 0,35F_1;$$

$$b_1 = C_2 - 2,8S_2 \cdot KH - 1,65A_2 - 0,35F_2;$$

$$c_1 = 2,8S_3 \cdot KH + 1,65A_3 + 0,35F_3 - C_3;$$

$$a_2 = S_1 - nA_1 - nF_1;$$

$$b_2 = S_2 - nA_2 - nF_2;$$

$$c_2 = nA_3 - nF_3 - S_3.$$

Подставив эти сокращения в линейные уравнения получим

$$\begin{aligned} a_1x + b_1y &= C_1; \\ a_2x + b_2y &= C_2. \end{aligned}$$

Решив данную систему двух уравнений с двумя неизвестными, получим следующие значения x и y

$$x = \frac{c_1b_2 - c_2b_1}{a_1b_2 - a_2b_1}; \quad y = \frac{a_1c_2 - a_2c_1}{a_1b_2 - a_2b_1}.$$

Используя эти выражения, дальнейший расчет состава сырьевой смеси и клинкера выполняются в том же порядке, как и для двухкомпонентной сырьевой смеси.

Если состав клинкера задан значением КН и глиноземистым модулем, то величины C_0 , A_0 , S_0 , F_0 подставляют в формулы

$$KH = \frac{C_0 - 1,65A_0 + 0,35F_0}{2,8S_0}; \quad p = \frac{A_0}{F_0}.$$

Дальнейший расчет проводится аналогично предшествующему.

Расчет минералогического состава клинкера. Минералогический состав клинкера рассчитывается по данным химического состава и значениям коэффициента насыщения и модулей.

Содержание силикатов кальция определяется по следующим формулам (в процентах):

$$\begin{aligned} C_3S &= 4,07(CaO_{\text{общ}} - CaO_{\text{св}} - 0,7SO_3) - \\ &- [7,6(SiO_{2\text{общ}} - SiO_{2\text{св}}) + 6,72Al_2O_3 + 1,42Fe_2O_3]; \\ C_2S &= 8,6(SiO_{2\text{общ}} - SiO_{2\text{св}}) + 5,07Al_2O_3 + 1,07Fe_2O_3 - \\ &- 3,07(CaO_{\text{общ}} - CaO_{\text{св}} - 0,7SO_3). \end{aligned}$$

Для расчета содержания минералов-плавней C_3A и C_4AF используют формулы, которые приводятся ниже, в зависимости от величины глиноземистого модуля p , который определяет фазовый состав минералов-плавней. Если глиноземистый модуль больше чем 0,64, то кроме C_4AF образуется C_3A , а при избытке оксида железа, когда p меньше чем 0,64, появляется двухкальциевый феррит. Если глиноземистый модуль равняется 0,64, то образуется лишь C_4AF .

В соответствии с этим формулы для расчета минералов-плавней имеют следующий вид:

При $p > 0,64$

$$\begin{aligned} C_3A &= 2,65(Al_2O_3 - 0,64 Fe_2O_3); \\ C_4AF &= 3,04Fe_2O_3. \end{aligned}$$

Коэффициент 2,65 в первой формуле показывает количество C_3A , которое образуется с каждого процента глинозема; коэффициент 0,64 выражает в процентах по массе соотношение Al_2O_3 и Fe_2O_3 в C_4AF , т. е. показывает, сколько процентов Al_2O_3 связывает 1% Fe_2O_3 при образовании C_4AF .

Коэффициент 3,04 во второй формуле показывает количество C_4AF , образующиеся с каждого процента Fe_2O_3 , который присутствует в клинкере.

При $p < 0,64$

$$C_4AF = 4,77 Al_2O_3;$$

$$C_2F = 1,7 (Fe_2O_3 - 1,57 Al_2O_3).$$

Коэффициенты 4,77 и 1,7 показывают, что каждый процент Al_2O_3 дает 4,77% C_4AF , а каждый процент Fe_2O_3 дает 1,7% C_2F .

В процессе образования клинкера сначала появляется C_4AF (до полного связывания Al_2O_3), а потом из излишка Fe_2O_3 образуется C_2F . Поэтому коэффициент 1,57 показывает, что каждый процент Al_2O_3 связывает 1,57 Fe_2O_3 при образовании C_4AF . Разница в скобках показывает, каким образом, количество Fe_2O_3 , которое осталось после образования C_4AF и принимает участие в образовании C_2F .

При $p = 0,64$, когда весь глинозем и оксид железа связаны только в виде C_4AF , содержание остального определяется по формуле

$$C_4AF = 3,04 Fe_2O_3.$$

Для правильной оценки качества клинкера важно также знать содержание в нем сернокислого кальция $CaSO_4$. Это необходимо, например, для определения границы добавки гипса при помолке клинкера.

Исходя из молекулярных масс $CaSO_4$ и SO_3 следует, что каждый процент SO_3 , который содержится в клинкере, дает 1,7% SO_3 . Формула для определения $CaSO_4$ имеет такой вид

$$CaSO_4 = 1,7 SO_3.$$

Химический состав исходных компонентов для расчета сырьевой смеси представлен в табл. 13.

Таблица 13

Химический состав сырьевых компонентов для расчета сырьевой смеси

Наименование сырьевого компонента	Химический состав, мас.%						
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	ППП
Глина Акмянского цементного завода	47,45	12,87	7,05	9,80	3,54	0,25	15,33
Мергель Амвросиевского цементного завода	15,91	3,03	1,48	43,26	0,75	0,40	34,91
Глина Криворожского цементного завода	45,83	36,63	1,21	1,63	0,54	0,19	13,92
Глина Подольского цементного завода	73,90	9,86	5,29	2,02	1,53	0,59	5,75
Глина Рыбинского цементного завода	64,88	11,81	4,24	5,94	1,75	0,09	7,61
Глина месторождения «Даниловцы»	61,3	9,48	4,87	10,25	1,98	0,43	11,39
Глина месторождения «Погораны»	45,92	15,55	6,71	11,36	2,62	0,33	14,91
Мел месторождения «Колядичи»	1,38	0,22	0,20	55,13	0,20	0,23	42,60
Известняк Акмянского цементного завода	2,99	0,46	0,82	51,54	1,57	0,42	41,74
Известняк Криворожского цементного завода	8,46	2,56	1,31	47,00	0,83	0,27	38,93
Известняк Рыбинского цементного завода	1,42	0,15	0,25	54,13	0,64	0,12	43,42
Мел Серебряковского цементного завода	1,74	0,65	0,30	54,47	0,37	–	42,49
Пиритные огарки	12,21	2,92	76,29	1,36	0,50	2,33	–
Колчеданные огарки	16,62	6,06	68,36	0,93	0,98	7,74	–

Приготовление сырьевой смеси. Исходные вещества измельчают в фарфоровой ступке и просеивают до полного прохождения через сито № 02. Даже взвешивают на технических весах с точностью до 0,01 г исходные компоненты из расчета получения 200 г смеси. Смесь тщательно перемешивают и используют затем для определения титра и реологических свойств полученного шлама.

Определение растекаемости шлама. Для определения текучести посредством текучестимера МХТИ*ТН-2 отвешивается на технических весах 50 г сырьевой смеси. Вычисляется содержание сухого вещества в навеске следующим образом.

$$P_{\text{с.в.}} = \frac{(100 - W_1) \cdot P_{\text{см}}}{100};$$

где W_1 – влажность исходной сырьевой смеси, %;

$P_{\text{см}}$ – навеска исходной сырьевой смеси, г.

Для получения шлама заданной влажности необходимо добавить воды.

$$\Delta B = B_x - B,$$

где B_x – количество воды, которое должно содержаться в шламе при заданной влажности W_2 ;

B – количество воды, которое содержится в исходной сырьевой смеси.

$$B_x = \frac{P_{\text{с.в.}} \cdot W_2}{100 - W_2};$$

$$B = P_{\text{см}} - P_{\text{с.в.}}$$

Определение текучести шлама производится при различной влажности с интервалом в 2%, начиная от 32%-ной влажности шлама и кончая нормальной средней влажностью шлама. Необходимое по расчету количество воды отмеряется на микробюретке. После введения требуемого количества воды в шлам производят тщательное перемешивание, после чего сразу же производится определение текучести. Каждое определение производят 2 раза.

Прибор МХТИ*ТН-2 (рис. 4) представляет собой столик с металлическим диском, зеркальным стеклом, шаровым уровнем и круглой шкалой. Металлический диск 1 диаметром 215 мм и толщиной 12 мм имеет три ножки 2, которые снабжены регулировочными винтами для установки прибора в горизонтальное положение.

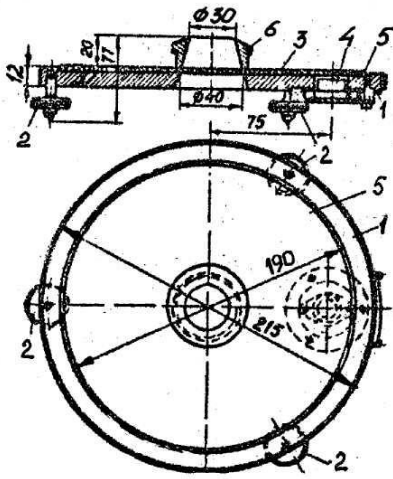


Рис. 4 Теучесть МХТИ ТН-2

что оно выступает на 1 мм над плоскостью наружного буртика диска столика. Шаровой уровень 4, вмонтированный в диск столика, служит для горизонтальной установки прибора. Круговая шкала 5 диаметром 190 мм нанесена на белую бумагу с центральным отверстием диаметром 40 мм, которая укладывается под стекло столика. Шкала представляет собой ряд концентрических окружностей диаметром от 40 до 150 мм, проведенных через каждые 2 мм. На шкале нанесены четыре черточки (концы двух взаимно перпендикулярных осей шкалы) для центрального расположения круговой шкалы на столике прибора.

Коническое кольцо 6 имеет размеры: внутренний диаметр внизу – 40 мм; сверху – 20 мм. Верхняя плоскость зеркального стекла, на которое устанавливается коническое кольцо, должна быть горизонтальной, что достигается выведением пузырька воздуха шарового уровня на середину при помощи регулировочных винтов 2 ножек прибора.

Коническое кольцо устанавливают на стекло расширенной частью вниз точно по центру круговой шкалы (без эксцентриситета), при этом внешний контур составляет 50 мм.

Коническое кольцо заполняют шламом до верхнего обреза кольца. Затем форма-конус быстро, но без рывков приподнимается вертикально вверх. Шлам при этом образует на стекле расплывшуюся массу в форме неправильного конуса (лепешки).

Теучесть шлама определяется по диаметру расплывшегося конуса на стекле. Измерения производят с помощью шкалы по взаимно

Диск имеет концентрическое углубление (2 мм) диаметром 190 мм для стекла; в центральной части диска находится отверстие диаметром 40 мм для того, чтобы удобно было вынимать стекло, и отверстие для шарового уровня. На буртике диска, на конце двух взаимно перпендикулярных осей, нанесены четыре риски. Зеркальное стекло 3 диаметром 190 мм и толщиной 3 мм со скошенным шлифованным краем помещено в углубление диска так,

перпендикулярным диаметрам. Точность измерения – 1 мм. Средняя арифметическая величина этих показаний характеризует текучесть исследуемого шлама.

В работе предлагается провести ряд опытов, позволяющих убедиться в эффективности химических добавок как разжижителей.

Для введения в шлам солей готовят рабочие растворы солей, содержащие в 1 мл определенное количество соли. Вид разжижителя и дозировка его задаются студенту преподавателем.

В зависимости от заданной дозировки рассчитывается необходимое количество разжижителя на сухое вещество.

$$P_p = \frac{g \cdot P_{\text{с.в.}}}{100},$$

где P_p – количество разжижителя, г;

g – дозировка разжижителя, %;

$P_{\text{с.в.}}$ – количество сухого вещества в исходной навеске.

По концентрации раствора, разжижителя вычисляются количество (M) раствора, которое нужно прибавить к данной навеске.

$$M = \frac{P_p}{K} M,$$

где M – количество раствора разжижителя, мл;

K – содержание сухого вещества разжижителя в 1 мл раствора.

Так как вместе с разжижителями вводится и вода растворения (объемом твердого вещества в растворе пренебрегаем), то для введения шлама до заданной влажности требуется добавить не (B) мл воды, а ΔB_1 .

$$\Delta B_1 = \Delta B - M.$$

Ниже представлен пример расчета (влажность исходной навески – 2%, концентрация разжижителя 0,1%, в качестве разжижителя 10% раствор соды).

Пример расчета компонентов для сырьевого шлама

Заданная влажность, %	Количество воды, которое должно содержаться в шламе при заданной влажности $Bx = \frac{P_{с.в.} \cdot W_2}{100 - W_2}$	Количество воды, которое надо добавить для получения заданной влажности $\Delta B = Bx - B$	Количество разжижителя, г $Pp = \frac{g \cdot P_{с.в.}}{100}$	Количество раствора разжижителя, мл $M = \frac{Pp}{K}$	Количество добавленной воды с учетом разжижителя, мл $\Delta B_1 = \Delta B - M$
32	23,05	22,05	0,049	0,49	21,56
34	25,24	24,24	0,049	0,49	23,75
36	27,56	26,56	0,049	0,49	26,07
38	30,03	29,03	0,049	0,49	28,54
40	32,66	31,66	0,049	0,49	31,17
42	35,48	34,48	0,049	0,49	33,99
44	38,50	37,50	0,049	0,49	37,01

Отвешивается навеска исходной сырьевой смеси и прибавляется вычисленный объем разжижителя. Сразу же прибавляется из микробюретки вычисленный объем воды. Производится тщательное перемешивание в течение 1 минуты. Пробу оставляют стоять на 10 минут (необходимость соблюдения этого срока обусловлена тем, что процесс разжижения происходит в течение некоторого промежутка времени, необходимого для разных разжижителей). Важно получить разжижение в первые 5–10 минут. Затем шлам перемешивается в течение 0,5 мин, после чего сразу производится определение текучести.

Определение титра. Это определение основано на разложении карбонатов кальция и магния соляной кислотой. Применимость метода ограничена в случаях

- 1) значительного содержания в сырье $MgCO_3$, что приводит к завышению титра;
- 2) наличия в сырье силикатов кальция, которые с трудом и не полностью разлагаются соляной кислотой.

Определение проводят методом обратного титрования. Для этого взвешивают на аналитических весах до 0,0001 г навеску (1 г) высушенной смеси. Навеску переносят в коническую колбу (250 мл), приливают сначала 10 мл дистиллированной воды, а затем добавляют 20 мл 1 Н раствора соляной кислоты и 30 мл воды. Содержимое колбы осторожно нагревают на плитке и кипятят в течение 5 мин, прикрыв колбу часовым стеклом. Затем стекло и горлышко колбы промывают 60 мл горячей воды, добавляют в колбу 3–4 капли 0,1%-ного раствора фенолфталеина и оттитровывают избыток кислоты 0,25 Н раствором NaOH. Титрование производят до появления розовой окраски раствора.

Титр сырьевой смеси рассчитывается по формуле

$$T = \frac{(V_{HCl} - KV_{NaOH}) \cdot T_{CaCO_3}}{g} \cdot 100,$$

где V_{HCl} – объем 0,1 НСl, взятой на растворение навески, мл;

V_{NaOH} – объем NaOH, пошедший на титрование избытка HCl, мл;

T – титр (содержание $CaCO_3 + MgCO_3$) смеси, %;

K – коэффициент пропорциональности, выражающий соотношение между концентрациями растворов NaOH и HCl ($K = 0,25$);

T_{CaCO_3} – титра 1 Н раствора HCl, выраженный в г/мл $CaCO_3$ ($T_{CaCO_3} = 0,05$ г).

Обработка результатов. Результаты опытов следует вносить в процессе эксперимента в сводную таблицу по нижеследующей форме.

Таблица 15

Результаты экспериментальных исследований

влажность шлама (W_2), %	Текучесть шлама в (мм) расплыва конуса										
	без раз- жижителя	Количество разжижителя, %									
		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
32											
34											
36											
38											
40											
42											
44											

Данные из таблицы наносятся на график, где на оси абсцисс откладывается заданное количество воды в шламе (через каждые 2%), а по оси ординат – диаметр расплыва конуса в миллиметрах. В итоге получается кривая, характеризующая изменение реологических свойств шлама по мере увеличения в нем воды. Таких кривых на один график наносится несколько, соответственно числу дозировок разжижителя.

С помощью графика легко установить ту влажность шлама, которая обеспечивает его нормальную текучесть при добавке интересующего разжижителя в том или ином его количестве. Для этого на графике проводится горизонталь, соответствующая расплыву конуса для шлама нормальной текучести без добавки разжижителя. Опуская из точек пересечения этой горизонтали с отдельными реологическими кривыми перпендикуляр к оси абсцисс, отсчитываем от этой оси содержание воды.

Литература

1. Бутт Ю. М., Тимашев В. В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1973. – 503 с.
2. Общая технология силикатов / Под общей редакцией А.А. Пащенко. – Киев: Вища школа, 1983. – 408 с.

Контрольные вопросы

1. Охарактеризовать два основных способа приготовления сырьевой смеси для получения портландцементного клинкера.
2. Методы расчета состава сырьевой смеси портландцементного клинкера.
3. Аппаратурное оформление процессов приготовления сырьевой смеси.

Задание 2.2. Расчет, получение и исследование керамических масс

2.2.1. Краткие теоретические сведения

В технологии традиционной керамики имеется три основных способа приготовления керамических масс: полусухой, пластический, шликерный, отличающиеся по соотношению твердой фазы и времени жидкой связки (рис. 5)

Полусухой способ переработки сырья и подготовки массы применяют при производстве кирпича, пустотелых камней, некоторых видов огнеупоров при использовании сырья пониженной естественной влажности.

Пластический способ подготовки глиняных масс получил наибольшее распространение в керамической промышленности. Это связано с простотой и высоким качеством подготавливаемой глиняной массы, однако он наиболее продолжителен вследствие обязательной медленной сушки сырца (1–3 сут) и связан со значительными затратами топлива.

Технологическую схему производства изделий со шликерным способом подготовки массы целесообразно применять при глинистом сырье повышенной влажности, которое легко размокает в воде и содержит каменистые включения, подлежащие удалению, а также при использовании многокомпонентных масс. Полученный шликер может быть использован непосредственно для формования изделий способом литья, но чаще его подвергают сушке в башенных распылительных сушилках, позволяющих перерабатывать шлам, содержащий 50–75% сухого вещества, или фильтруют.

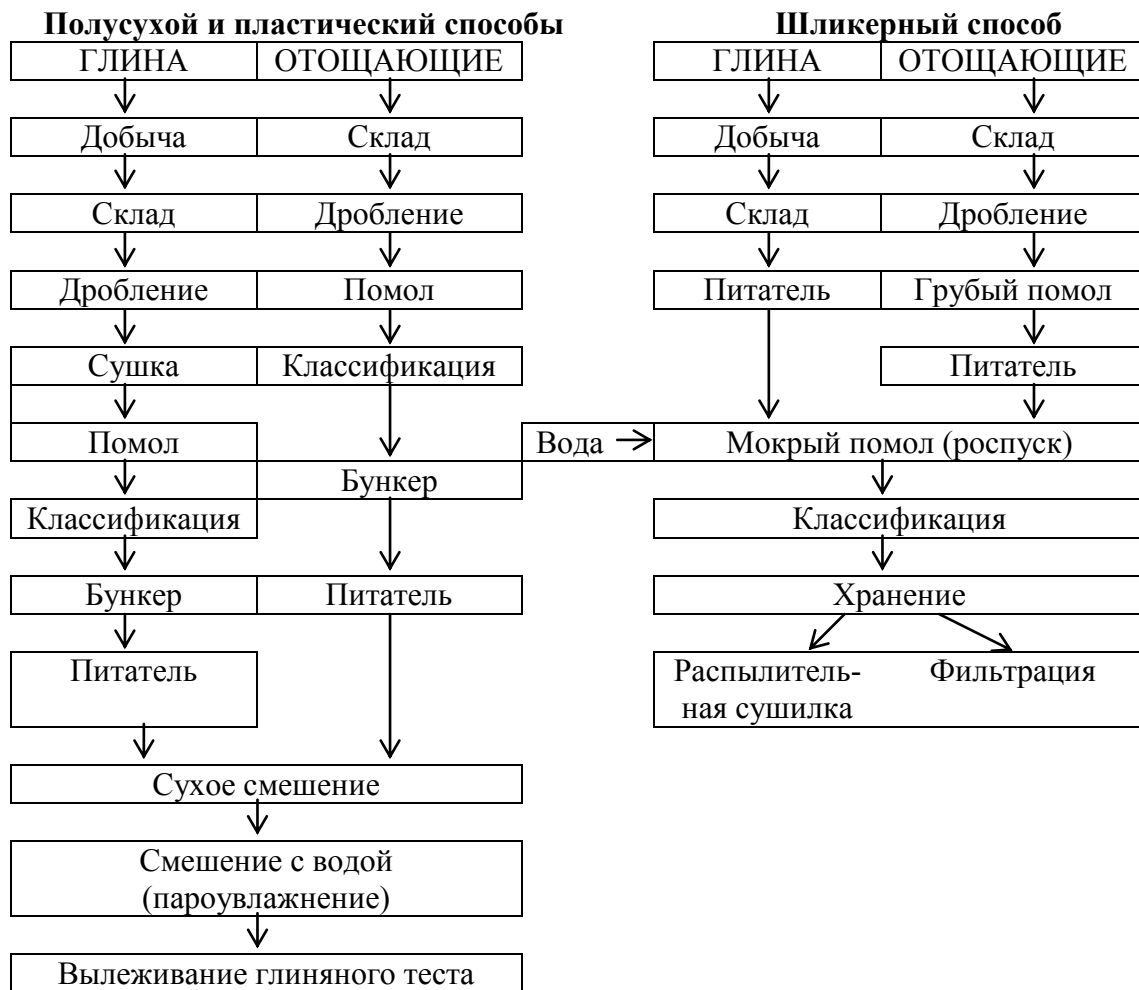


Рис. 5. Способы получения керамических масс

Шликерный способ обеспечивает наилучшее разрушение природной текстуры глины. Преимуществом его является высокая однородность рабочей смеси и возможность отливки изделий сложных форм, но он трудоемок и связан с повышением расхода топлива при сушке.

Конкретный выбор способа, приготовления шихты зависит от ее свойств и состава, формы и размеров изделий, требованию к качеству выпускаемой продукции.

2.2.2. Экспериментальная часть

Расчет рационального состава сырьевых материалов и масс. При определении рационального состава жидкого сырья (а также шихты керамических масс) обычно определяют содержание глини-

стых минералов, полевых шпатов и кварца. Если в шихте содержатся другие минералы (циркон $ZnSiO_4$, доломит $CaCO_3 \cdot MgCO_3$) их при рациональном анализе также можно выделить как самостоятельные компоненты.

Пример. Определить рациональный состав шихты по ее химическому анализу. Химический состав глины, масс. %: $SiO_2 - 51,11$; $Al_2O_3 + TiO_2 - 33,72$; $CaO - 0,55$; $MgO - 0,6$; $Fe_2O_3 - 1,16$; $Na_2O - 0,82$; $K_2O - 0,95$; ППП – 10,81.

Требуется определить содержание каолинита, альбита и ортоклазы в глине по содержанию в ней Na_2O и K_2O .

Молекулярная масса

- альбит $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 - 524$;
- ортоклаз $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 - 556$;
- $Na_2O - 62$;
- $K_2O - 94$.

Количество ортоклаза в 100 мас. ч. глины определяют из соотношения

$$\begin{aligned} 556 \text{ мас. ч. ортоклаза} - 94 \text{ мас. ч. } K_2O \\ x \text{ мас. ч. ортоклаза} - 0,95 \text{ мас. ч. } K_2O \\ x = 5,6 \text{ мас. ч. ортоклаза} \end{aligned}$$

Количество альбита:

$$\begin{aligned} 524 \text{ мас. ч. альбита} - 62 \text{ мас. ч. } Na_2O \\ x \text{ мас. ч. альбита} - 0,82 \text{ мас. ч. } Na_2O \\ x = 6,9 \text{ мас. ч. альбита} \end{aligned}$$

Зная молекулярный состав альбита и ортоклаза, определяют количество Al_2O_3 и SiO_2 в мас. ч. (их молекулярная масса 102 и 60 соответственно), входящих с полевым шламом в состав сырья.

$$\left. \begin{array}{l} Al_2O_3 \text{ в ортоклазе: } 556 - 102 \\ 5,6 - x \end{array} \right\} x = 1,0 \text{ мас. ч.}$$

$$\left. \begin{array}{l} Al_2O_3 \text{ в альбите: } 524 - 102 \\ 6,9 - x \end{array} \right\} x = 1,3 \text{ мас. ч.}$$

$$\left. \begin{array}{l} SiO_2 \text{ в ортоклазе: } 556 - 360 \\ 5,6 - x \end{array} \right\} x = 3,6 \text{ мас. ч.}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{SiO}_2 \text{ в альбите: } 524 - 360 \\ 6,9 - x \end{array} \right\} x = 4,7 \text{ мас. ч.}$$

Таким образом, ортоклазом и альбитом связано (1+1,3 мас. ч.) Al_2O_3 . Всего в глине, по данным химического анализа, 33,7 мас. ч. Al_2O_3 , следовательно, $33,7 - 2,3 = 31,4$ мас. ч. Al_2O_3 связано в каолинит. Исходя из молекулярной формулы каолинита $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (молекулярная масса 258) и содержания в нем Al_2O_3 рассчитывают количество каолинита в глине.

$$\begin{array}{l} 258 \text{ мас. ч. каолинита} - 102 \text{ мас. ч. } \text{Al}_2\text{O}_3 \\ x \text{ мас. ч. каолинита} - 31,4 \text{ мас. ч. } \text{Al}_2\text{O}_3 \\ x = 79,4 \text{ мас. ч. каолинита} \end{array}$$

С этим количеством каолинита связано следующее количество SiO_2 :

$$\begin{array}{l} 258 \text{ мас. ч. каолинита} - 120 \text{ мас. ч. } \text{SiO}_2 \\ 79,4 \text{ мас. ч. каолинита} - x \text{ мас. ч. } \text{SiO}_2 \\ x = 36,9 \text{ мас. ч.} \end{array}$$

Несвязанный кремнезем (свободный кварц) определяют по разности между общим количеством кремнезема в глине (по данным анализа – 51,1) и количеством кремнезема, связанного в альбите, каолине и ортоклазе.

$$51,1 - (3,6 + 4,7 + 36,9) = 5,9 \text{ мас. ч.}$$

В сырье, содержащем небольшое количество других оксидов (Fe_2O_3 , CaO , MgO и др.), количество минералов, содержащих оксиды, не рассчитываются.

Таким образом, рациональный состав глины следующий:

– ортоклаз $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	– 5,6%;
– альбита $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	– 6,9%;
– каолин $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	– 79,4%;
– свободного SiO_2	– 5,9%;
Итого	– 97,8%.

Примесей (CaO , MgO , Fe_2O_3): $100 - 97,8 = 2,2\%$.

Расчет шихтового состава массы по ее химическому составу.

Пример. По химическому составу массы рассчитать ее шихтовый состав. Химический состав керамической массы масс. %: SiO_2 – 58,69; Al_2O_3 – 29,39; Fe_2O_3 – 0,85; CaO – 0,13; MgO – 0,08; K_2O – 3,18; ППП – 7,71.

Для упрощения расчета принимаем, что исходные материалы имеют (табл. 16).

Таблица 16

Состав исходных материалов

Материал	Молекулярная формула	Молекулярная масса	Состав, мас. ч.			
			K ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O
Полевой шпат	K ₂ O · Al ₂ O ₃ · 6SiO ₂	556,7	94,2	101,96	360,54	–
Каолин	Al ₂ O ₃ · 6SiO ₂ · 2H ₂ O	258,13	–	101,96	120,18	36
Кварц	SiO ₂	60,09	–	–	60,09	–

Примечание Fe₂O₃, CaO, MgO – принимаются как примеси к каолину

Пользуясь формулой полевого шпата, определяют его содержание по K₂O исходя из пропорции.

$$556,7 \text{ мас. ч. полевого шпата} - 94,2 \text{ мас. ч. K}_2\text{O}$$

$$x \text{ мас. ч. полевого шпата} - 3,18 \text{ мас. ч. K}_2\text{O}$$

$$x = 18,79 \text{ мас. ч. полевого шпата}$$

Количество глинозема и кремнезема, введенных с полевым шпатом, рассчитывают исходя из следующих пропорций:

$$\text{а) } 556,7 \text{ мас. ч. полевого шпата} - 101,96 \text{ мас. ч. Al}_2\text{O}_3$$

$$18,79 \text{ мас. ч. полевого шпата} - x \text{ мас. ч. Al}_2\text{O}_3$$

$$x = 3,41 \text{ мас. ч. Al}_2\text{O}_3$$

$$\text{б) } 556,7 \text{ мас. ч. полевого шпата} - 360,54 \text{ мас. ч. SiO}_2$$

$$18,79 \text{ мас. ч. полевого шпата} - y \text{ мас. ч. SiO}_2$$

$$y = 12,17 \text{ мас. ч. SiO}_2$$

Устанавливаем содержание каолина (с каолином введено 29,39 – 3,41 = 25,98 мас. ч. Al₂O₃)

$$258,13 \text{ мас. ч. каолина} - 101,96 \text{ мас. ч. Al}_2\text{O}_3$$

$$x \text{ мас. ч. каолина} - 25,98 \text{ мас. ч. Al}_2\text{O}_3$$

$$x = 65,7 \text{ мас. ч. каолина}$$

Количество SiO₂, вводимого с каолином, можно определить, пользуясь пропорцией:

$$258,13 \text{ мас. ч. каолина} - 120,18 \text{ мас. ч. SiO}_2$$

$$65,7 \text{ мас. ч. каолина} - y \text{ мас. ч. SiO}_2$$

$$y = 30,58 \text{ мас. ч. SiO}_2$$

Количество несвязанного (свободного) SiO₂ составит

$$58,69 - (12,17 + 30,58) = 15,94 \text{ мас. ч. кварца.}$$

Небольшое количество оксида железа, кальция и магния являются постоянными примесями глинистых минералов. Поэтому в данном случае можно прибавить их к полученному расчетом количеству каолина:

$$65,7 + 0,85 + 0,13 + 0,08 = 66,75 \text{ мас. ч.}$$

Таким образом, шихтовый состав массы (в мас. ч.): каолин – 66,76; кварц – 15,94; полевого шпат – 18,79.

Определение шихтового состава керамической массы по химическому составу черепка и сырьевых материалов.

Пример. Дан химический состав полуфарфорового черепка масс. %: SiO_2 – 72,4; Al_2O_3 – 24,8; K_2O – 2,8. Химический состав сырьевых материалов приведен в табл. 17. Требуется рассчитать шихтовый состав массы.

Таблица 17

Химический состав сырьевых материалов

Материал	Содержание оксидов, масс. %									
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	ППП	Сумма
Глина	59,65	25,01	2,11	1,21	0,34	0,38	0,65	0,21	10,48	100
Каолин	49,26	37,02	0,52	–	0,65	0,13	0,30	0,08	12,04	100
Полевой шпат	58,01	18,52	0,16	–	0,23	0,34	3,22	8,87	0,65	100
Кварцевый песок	96,12	3,01	0,05	0,12	–	–	–	–	0,70	100

Исходя из формовочных свойств сырья принимают количество пластичной глины в массе равным 30%. При этом с глиной будут введены отдельные оксиды в следующем количестве (мас. ч.):

$$\text{SiO}_2 = 59,65 \cdot 0,3 = 17,9;$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 25,01 \cdot 0,3 = 7,5;$$

$$\text{K}_2\text{O} = (0,65 + 0,21) \cdot 0,3 = 0,3.$$

После введения в массу глины останется ввести с другими материалами следующее количество оксидов в мас. ч.:

$$\text{SiO}_2 = 72,4 - 17,9 = 54,5;$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 = 24,8 - 7,5 = 17,3;$$

$$\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} = 2,8 - 0,3 = 2,5.$$

Оставшееся количество Al_2O_3 и щелочей введено с каолином и полевым шпатом (количеством Al_2O_3 , введенным с кварцевым песком,

пренебрегают). Для определения содержания в массе этих материалов составляют систему уравнений с двумя неизвестными

где x – количество каолина, которое необходимо ввести в массу,

y – количество полевого шпата.

$$x \cdot 0,0038 + y \cdot 0,1209 = 2,5;$$

$$x \cdot 0,3702 + y \cdot 0,1852 = 17,3.$$

Первое уравнение определяет количество щелочных оксидов ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$), введенных в массу с каолином и полевым шпатом в количестве 2,5 мас. ч. Второе равенство соответствует количеству Al_2O_3 (17,3 мас. ч.), введенному в массу каолином и полевым шпатом.

Решение уравнений дает следующие значения:

$$y = 19,4 \text{ мас. ч.};$$

$$x = 42,0 \text{ мас. ч.}$$

Следовательно, каолин должен быть введен в количестве 42, а полевой шпат – 19,4 мас. ч.

После того как найдено количество глины, каолина и полевого шпата, остается определить количество кварцевого песка.

Вычисляют количество SiO_2 , введенное с глиной, каолином и полевым шпатом, в мас. ч.

$$\text{с глиной} = 59,7 \cdot 0,3 = 17,9;$$

$$\text{с каолином} = 49,2 \cdot 0,42 = 20,7;$$

$$\text{с полевым шпатом} = 68,01 \cdot 0,194 = 13,2.$$

Дополнительно остается ввести SiO_2 .

$$72,4 - (17,9 + 20,7 + 13,2) = 20,6 \text{ мас. ч.}$$

Так как в кварцевом песке содержится 96,12% SiO_2 , то для введения 20,6 вес. ч. SiO_2 необходимо следующее количество песка:

$$\frac{20,6 \cdot 100}{96,1} = 21,4 \text{ мас. ч.}$$

Шихтовый состав массы представлен в табл. 18.

Таблица 18

Шихтовый состав керамической массы

Материал	Содержание	
	мас. ч.	Мас. %
Глина	30	26,6
Каолин	42	37,2
Полевой шпат	19,4	17,2
Кварцевый песок	21,4	19,0
Всего	112,8	100

Определение нормальной консистенции керамической массы. Под рабочей консистенцией понимают такое количество воды, которое необходимо для придания керамической массе или глине консистенции, при которой глиняное тесто, проявляя пластические и формовочные свойства, сохраняет без деформации заданную форму и при раскатывании не прилипает к рукам и металлу.

Численное значение нормальной консистенции различно для каждого вида глинистого сырья и зависит от количества и минералогического состава глинистого вещества в сырье. Так, для затворения монтмориллонитовых глин требуется наибольшее количество воды, для каолинитовых – наименьшее и т. д.

Подготовка пластического теста. 300 г высушенной и измельченной до частиц размером 1–3 мм керамической массы помещают в фарфоровую чашку и замачивают водой, прибавляя ее постепенно в 2–3 приема при непрерывном перемешивании, пока глина не приобретет нормальную рабочую консистенцию. Перемешивание глины и приготовление теста обычно производят вручную.

Для более точного определения формовочной влажности используют прибор Вика, который имеет цилиндрический металлический стрежень, свободно перемещающийся в станине. Для закрепления стержня на требуемой высоте имеется стопорное устройство. Стержень снабжен указателем для отсчета перемещения относительно шкалы, прикрепленной к станине. Масса всей перемещающейся части прибора должна составлять (300 ± 2) г. Образец для контроля нормальной консистенции глиняного теста изготавливают в металлической форме в виде цилиндра высотой 50 и диаметром 35 мм.

Для работы используют иглы диаметром $(1,1 \pm 0,1)$ мм и длиной 50 мм.

Нормальная рабочая консистенция глиняного теста соответствует опусканию иглы прибора на глубину 4 см в течение 5 мин. Средний результат из трех определений характеризует консистенцию глиняного теста.

Для определения величины нормальной консистенции отбирают навеску материала, помещают в металлический бокс, взвешивают и высушивают до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 105–110 °С.

Высушенную пробу охлаждают в эксикаторе и взвешивают. Расчет влажности (%) производят по формулам

$$\varpi_a = \frac{q_1 - q_2}{q_2} \cdot 100; \quad \varpi_0 = \frac{q_1 - q_2}{q_2} \cdot 100;$$

где ϖ_a – абсолютная влажность, %;
 ϖ_0 – относительная влажность, %;
 q_1 – масса влажной навески (без массы бюкса), г;
 q_2 – масса абсолютно сухой навески (без массы бюкса), г.

Результаты определений записываются в табл. 19.

Таблица 19

Определение формовочной влажности

Наименование сырья	Номер бюкса	Масса, г					Абсолютная влажность, %	Относительная влажность, %
		сухого бюкса	влажной навески с бюксом	сухой навески с бюксом	влажной навески	сухой навески		

Формование керамических образцов. Образцы изготавливают из теста нормальной рабочей консистенции. Для изготовления образцов применяют разборные металлические формы, предварительно смазанные машинным маслом. Форму помещают на влажную ткань, после чего в нее закладывают тесто (немного больше объема формы) и уплотняют его деревянным молотком. Избыток теста срезают вровень с краями формы и поверхность заглаживают увлажненным ножом. Отформованные образцы освобождают от форм и на их лицевую поверхность шаблоном наносят усадочные метки размером 50 мм, а на другой стороне образца делают маркировку. Образцы взвешивают с точностью до 0,01 г, покрывают листом бумаги и хранят на воздухе для последующих испытаний. Количество и характеристика лабораторных образцов приведены в табл. 20.

**Количество и характеристика лабораторных образцов,
формуемых из керамической массы**

Форма образца	Наименование образца	Размеры, мм	Масса, г	Кол-во (наименьшее)
Плитки	Определение коэффициента чувствительности к сушке.	60 × 30 × 15	50	6
	Определение линейной усадки и водопоглощения	50 × 50 × 15	50	3
Кубики	Определение физико-механических свойств и характеристика черепка после обжига	50 × 50 × 50	200	3

Литература

1. Общая технология силикатов / Под общей редакцией А.А. Пащенко – Киев: Вища школа, 1983. – 408 с.
2. Артамонова М.В., Рабухин А.И., Савельев В.Г. Практикум по общей технологии силикатов. – М.: Стройиздат, 1996. – 280 с.

Контрольные вопросы

1. Способы приготовления керамических масс.
2. Подготовка керамических масс.
3. Керамические пресс-порошки.
4. Пластические керамические массы.

Задание 2.3. Получение и исследование свойств керамических шликеров

2.3.1. Краткие теоретические сведения

Для изготовления керамических изделий методом литья необходимо точно знать линейные свойства шликера и, в первую очередь, их подвижность и текучесть. Текучесть шликера зависит от соотношения количеств твердых и жидких компонентов массы, свойств глины, количества введенного электролита и др.

К литейным шликерам, независимо от их природы и технологии последующего литья, предъявляются общие требования:

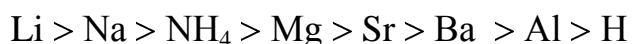
– хорошая текучесть при относительно низком содержании связующего;

- агрегативная устойчивость, отсутствие агрегирования, коагулирование и оседание;
- высокая фильтрующая способность;
- отсутствие химического взаимодействия между дисперсионной средой и дисперсионной фазой.

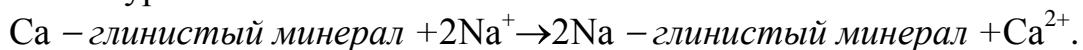
Наиболее распространенным способом изготовления керамических изделий является литье водных шликеров. Способ основан на способности глинистых компонентов массы образовывать в водной среде устойчивые суспензии, обладающие реологическими свойствами, и на поглощении дисперсной фазы воды капиллярами гипсовой формы с образованием на ее поверхности твердого слоя. Поскольку наилучшие отливки получаются при использовании шликеров наименьшей вязкости и влажности, в их состав вводят разжижители (электролиты), благодаря которым керамическая масса приобретает способность течь при пониженном содержании свободной воды (30–35%).

Разжиживающими веществами – электролитами – служат, например, кальцинированная сода, растворимое стекло триполифосфат натрия $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. В зависимости от состава массы и примесей воды (например вода различной жесткости) удается создать оптимальную литейную массу, содержащую 0,2–0,8% электролита относительно массы твердого вещества.

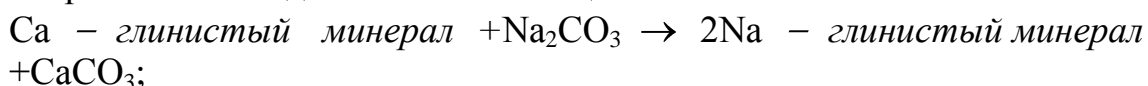
Разжижение суспензии из каолина и глины основано на том, что обменные ионы кальция и частично магния, адсорбированные глиной, замещаются ионами натрия. На использовании одновалентных обменных ионов основано разжижение посредством образования двойного слоя. Соответственно своему разжиживающему действию экспериментально установлен ряд обменных катионов, известных как ряд Гофмейстера.



Типичная обменная реакция глинистого минерала протекает согласно уравнению



Поскольку эта реакция обратимая, то для разжижения целесообразно использовать соединения натрия, при применении которых одновременно осаждаются ионы кальция:



$\text{Ca} - \text{глинистый минерал} + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{Na} - \text{глинистый минерал} + \text{Ca(OH)}_2$.

Для катионного разжижения наиболее пригодны дифлокулирующие ионы Na^+ и Li^+ , обладая меньшей энергией адсорбции, чем Ca^{2+} , замещают в сорбированном комплексе иона Ca^{2+} сначала в диффузионном слое, а затем и в поверхностном. Такое замещение в двух слипшихся частицах приводит к появлению одноименных отрицательных нескомпенсированных зарядов, что и является причиной отталкивания их друг от друга. В силу этого глинистая частица начинает диспергироваться на отдельные элементарные зерна. Разрыхление структуры шликера при использовании электролитов и процессов катионного обмена связано с утолщением диффузионного слоя глинистых мицелл, а это приводит к увеличению электрокинетического потенциала системы и к ее разжижению.

Вытесненный из сорбированного комплекса Ca^{2+} мигрирует за пределы диффузионного слоя и, встретив анион CO_3^{2-} , образует недиссоциирующее соединение CaCO_3 , выпадающее в осадок.

При этом освободившаяся гидратная оболочка обуславливает увеличение количества свободной воды, благодаря чему суспензия разжижается при неизменной влажности.

Вместе с тем, процесс разжижения с увеличением концентрации электролита продолжается лишь до определенного предела. По мере увеличения количества электролита наблюдается повышение концентрации катионов Ca^{2+} , вытесненных из сорбированного комплекса. Часть из них выпадает в осадок, а другая оказывается “блуждающей” в суспензии. Такие катионы начинают сами образовывать вокруг себя гидратные оболочки, забирая для этих целей определенное количество свободной воды. По мере их накопления количество свободной воды будет постоянно уменьшаться, что приведет к снижению текучести суспензии. Кроме того, введение избыточного количества ионов Na^+ приводит к сжатию диффузного слоя и значительному уменьшению электрокинетического потенциала системы, что, в свою очередь, вызывает увеличение вязкости и ухудшение текучести.

Для разжижения и одновременной стабилизации шликеров успешно применяют водорастворимые поверхностно-активные органические вещества (ССБ, сульфокислоты и их соли, щелочные соли органических кислот и др.). Эти соединения, адсорбируясь на внешних поверхностях частиц глинистого минерала, одновременно разрывают их гидратные оболочки, обеспечивая стабильность шликера посредст-

вом защиты частиц друг от друга. Поэтому такие вещества одновременно обозначаются как защитные коллоиды.

Оптимальное количество электролитов устанавливают экспериментально при построении кривых разжижения.

2.3.2. Экспериментальная часть

Изучение процесса разжижаемости керамических шликеров и подбор электролитов. Навеску исследуемого глинистого материала или смеси по 100 г, предварительно измельченную до прохождения через сито 100 отв/см² и высушенную в сушильном шкафу при температуре 100–110 °С, помещают в пронумерованные мерные цилиндры или другие сосуды вместимостью 300 мл. В первый цилиндр добавляют дистиллированную воду в таком количестве, чтобы после взбалтывания образовалась густая суспензия. Количество воды в такой суспензии зависит от физико-химических свойств глин: для глин средней пластичности оно составляет 60–80%, а для высокопластичных – до 100–120% от массы сухой глины.

После определения количества воды для исходной суспензии готовят суспензии во всех остальных (пяти) сосудах, добавляя в каждый раствор разжижитель (по рекомендации преподавателя) в таком количестве, чтобы концентрация электролита постепенно возрастала, например, увеличивалась в каждом последующем сосуде на 0,05%. Таким образом, в первом сосуде электролита будет 0%, во втором – 0,05%, в третьем – 0,1%, в шестом – 0,25% от массы сухой глины. Дистиллированную воду добавляют во все сосуды в таком количестве, чтобы общее ее содержание с учетом воды, введенной с электролитом, было таким же, как исходной суспензии, т. е. без электролита. Сосуды с суспензией взбалтывают вручную в течение одного и того же времени, например 5 мин, т. к. на вязкости суспензий сказывается длительность перемешивания. Причем, время с момента вливания воды в сосуд до определения вязкости должно быть во всех случаях одинаково. Для удаления комков и равномерного истечения из вискозиметра шликер рекомендуется процедить через сито с отверстиями размером 0,5 мм.

Для определения вязкости приготовленную суспензию наливают во внутренний сосуд вискозиметра Энглера до метки, перемешивают в течение 3 мин и оставляют на 1 мин в покое. Поместив под выпускное отверстие деревянную палочку, освобождая выпускное от-

верстие вискозиметра, одновременно засекают время по секундомеру, определяя время заполнения мерной колбы до метки.

При определении вязкости следует сделать не менее трех параллельных измерений и из них вычислить среднее значение. Затем суспензию наливают в мерный цилиндр, выдерживают в покое 1 мин и измеряют ее плотность с помощью ареометра. Аналогично поступают с суспензиями всех сосудов. Вязкость обычно выражают в градусах вязкости Энглера ($^{\circ}E$), получаемых от деления времени истечения суспензии на время истечения того же объема воды. Поэтому в начале работы определяют время наполнения мерной колбы водой, вытекающей через выпускное отверстие вискозиметра.

После определения вязкости суспензии с электролитами – разжижителем – проделывают аналогичную работу с электролитом – коагулянтом, который вводится в тех же концентрациях, что и разжижитель. В качестве коагулянта используют известь, $CaCl_2$ и др. В таком случае исходная суспензия подбирается значительно более подвижная, чем при исследовании влияния разжижителя.

Результаты исследований заполняются по форме табл. 21.

По полученным данным строят графики разжижения или коагуляции, откладывая по оси абсцисс концентрацию электролита, а по оси ординат вязкость суспензии. Оценить эффективность использования того или иного электролита и установить его оптимальные количества.

Таблица 21

Результаты определения процесса разжижения глин

Название электролита	Концентрация электролита, мас.% или мг-экв.	Время истечения суспензии, с	Вязкость условная, $^{\circ}E$	Плотность шликера, $кг/м^3$

Определение коэффициента загустеваемости. Коэффициент загустеваемости – это отношение условных вязкостей шликеров, выдержанных в покое после выстаивания в течение 30 мин и 30 с соответственно. Довольно часто в производстве время истечения 100 мл шликера после выстаивания в течение 30 с при определении на вискозиметре Энглера называют первичной текучестью (T_1), а после 30 мин – второй текучестью (T_2), таким образом, коэффициент загустевания будет равен

$$K_3 = T_2 / T_1.$$

Определение коэффициента загустеваемости проводят на шликере с нормальной текучестью, полученной при разжижении электролитами.

Подготовленный шликер (120–150 мм) помещают в тщательно промытый и насухо вытертый внутренний сосуд вискозиметра Энглера (рис. 6) и выдерживают в спокойном состоянии в течение 30 с.

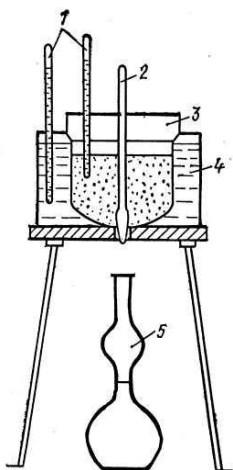


Рис. 6. Вискозиметр Энглера
1 – термометр; 2 – штырь-пробка;
3 – внутренний сосуд; 4 – термостат;
5 – мерный сосуд-приемник

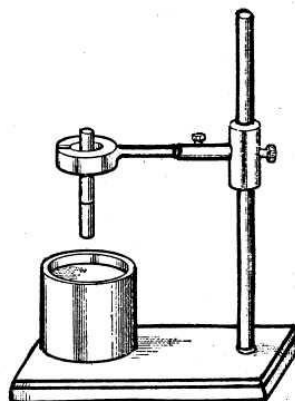


Рис. 7. Приспособление для погружения гипсовых стерженьков в шликер

Поместив под выпускное отверстие вискозиметра мерную колбу вместимостью 100 мл, поднимают деревянную палочку, освобождая выпускное отверстие вискозиметра, и одновременно засекают время по секундомеру, определяя время заполнения мерной колбы до метки.

При определении времени истечения следует сделать не менее трех параллельных измерений и из них вычислить среднее значение.

Аналогичные определения проводят для шликера после 30 мин выстаивания и рассчитывают коэффициент загустеваемости.

Для высококачественных шликеров, применяемых в тонкой керамике, коэффициент загустеваемости не превышает 2,2–2,5.

Большая величина K_3 свидетельствует об излишней тиксотропии шликера, меньшая – о его излишней текучести.

Определение скорости набора черепка методом гипсовых стержней. Для определения используют гипсовые стержни диаметром

12–15 мм и длиной 100–120 мм. На расстоянии 30–35 мм от края на стержни по окружности наносят карандашом метку. Предварительно высушенные стержни (при $T = 70\text{ }^{\circ}\text{C}$) обмеряют штангенциркулем и взвешивают на технических весах с точностью до 0,1 г. Стержень закрепляют на штативе (рис. 7), подводят под него стаканчик со шликером и точно до метки погружают в шликер, одновременно включая секундомер. Рекомендуется набирать массу в течение 3, 5, 7 и 10 мин. По истечении указанного времени стержень вместе с наросшим слоем массы извлекают и в течение 2–3 мин дают стечь избытку шликера. После этого стержень с массой немедленно взвешивают на технических весах.

Массу набранного на гипсовый стержень слоя G определяют по формуле

$$G = (P_1 - P_0) \cdot (100 - W_{\text{шл}}) / 100,$$

где P_0 и P – масса соответственно сухого и с набранным черепком стержня, г;

$W_{\text{шл}}$ – относительная влажность шликера, %.

Для каждой продолжительности набора определяют отношение массы набранного слоя к поверхности гипсового тела.

Поверхность гипсового стержня рассчитывают по формуле

$$F_c = (\Pi dh + \Pi d^2) / 4,$$

где h – глубина погружения стержня, см;

d – диаметр стержня, см.

Скорость набора массы на стенки стержня рассчитывают по формуле

$$\mathcal{G}_n = G / (F_c \cdot \tau),$$

где τ – продолжительность набора массы, мин.

Результаты определений заносят в табл. 22

Результаты определения скорости набора черепка

Номер стержня	Диаметр стержня, d , см	Высота погружения, h , см	Поверхность стержня, F_c , см ²	Время набора, τ , мин.	Масса стержня, г		Масса сухого слоя, G , г.	Набор массы, G/F_c , г/см ²	Скорость набора массы, \dot{M} , г/(см ² ·мин)
					Высушенного, P_0	С набраным слоем, P_1			

По полученным данным оценить реологические свойства шликеров (коэффициент загустеваемости и скорость набора черепка). Построить график в координатах $G/F_c - \tau$, определить пригодность шликера для производства конкретных видов керамических изделий, рекомендовать возможные способы улучшения литевых свойств данного шликера.

Литература

1. Артамонова М.В., Рабухин А.И., Савельев В.Г. Практикум по общей технологии силикатов. – М.: Стройиздат, 1996. – 280 с.
2. Химическая технология керамики / Под общей редакцией И.Я. Гузмана. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. – 496 с.

Контрольные вопросы

1. Структура и свойства литейных клинкеров.
2. Литейные керамические массы. Шликерное литье.
3. Регулирование реологических свойств водных суспензий.

Задание 2.4. Расчет и получение стекольных шихт**2.4.1. Краткие теоретические сведения**

На стекольных заводах для подготовки шихты существуют специальные составные цеха с механизированными складами для раздельного хранения материалов. Процесс составления шихты автоматизирован. Подготовленные сырьевые материалы (рис. 8) хранятся в бункерах 1, установленных в один ряд. Под каждым бункером расположены автоматические весовые дозаторы 2, отвешивающие порцию компонента на движущийся ленточный транспортер 3. Весы поочередно отвешивают сырьевые материалы (за исключением сульфата

натрия и угля), которые ссыпаются на транспортер, перемещающий сырье в смеситель 5; туда же подается вода для лучшей гомогенизации шихты. Сульфат натрия и уголь дозируются на другой транспортер 6 и перемешиваются в отдельном смесителе 7. Готовая сульфатно-угольная смесь подается транспортером 8 в общий смеситель 4, где ранее были смешаны остальные компоненты. Готовая шихта транспортером 9 и элеватором 10 подается в бункера 11. Через определенное время начинается новый цикл дозирования и смешения.

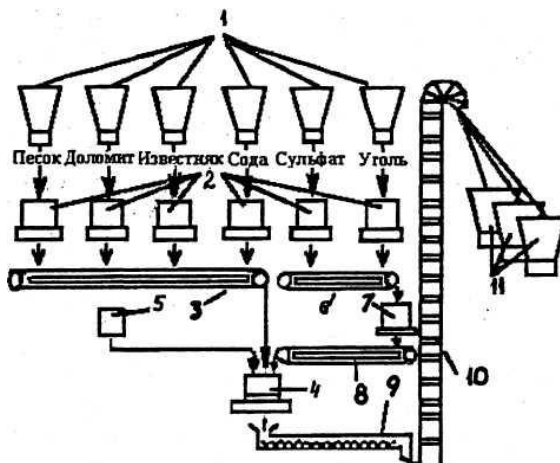


Рис. 8. Схема приготовления стекольной шихты:

1, 2, 11 – бункера; 3, 6, 8 – транспортеры; 4, 5, 7 – смесители; 10 – элеватор

Качество стекольной шихты можно определить даже по внешнему виду – по однородности ее окраски, однако 2–3 раза в сутки обязательно проводят химический контроль состава, при котором проверяют однородность и соответствие заданной рецептуре. Для этого из разных мест бункера отбирают щупом ($d = 10\text{--}12\text{ мм}$ и $L = 500\text{ мм}$) три пробы, которые подвергают полному химическому анализу на содержание основных компонентов – соды, известняка, песка, сульфата. При этом могут использоваться как классические весовые методы анализа, так и экспрессно-комплексометрический с применением высокочувствительных реактивов катионнообменный, рентгенографический и пр. По однородности шихты можно разделить на четыре класса. У четвертого самые высокие показатели. Максимальные отклонения по песку, соде и сульфату – не более 1%, по мелу, известняку, доломиту – не более 0,5%. При больших отклонениях по однородности шихта бракуется.

2.4.2. Экспериментальная часть

При расчете состава шихты исходят из заданного химического состава стекла, выраженного в весовых или молекулярных процентах, в молекулярной форме (числе молей), а также химического состава сырьевых материалов, применяемых для варки стекла.

При расчете шихты допускают, что стекло образуется только из окислов, а ангидриты соответствующих кислот и вода в результате термической диссоциации полностью улетучиваются. Допускают также, что летучесть самих окислов незначительна.

В действительности, при варке стекла разложение углекислых и азотокислых солей происходит достаточно полно; разложение сульфатов обычно полностью не завершается, но их количество незначительно, поэтому им пренебрегают. Потери борного ангидрида, фтора и некоторых других материалов более значительны, и их необходимо учитывать при расчетах. В среднем, в процессе варки стекла в промышленных стекловаренных печах улетучивается следующее количество окислов (в %): B_2O_3 – 15; PbO – 1,4; ZnO – 4; K_2O – 12; Na_2O – 3,2 и F_2 – 30.

Обычно шихту рассчитывают на 100 вес. ч. песка или на 100 вес. ч. стекломассы. Второй метод предпочтителен, т. к. дает более ясное представление о составе стекла, а в условиях производства значительно упрощает калькуляцию себестоимости готовой стекломассы.

Пример. Расчет шихты для варки листового оконного стекла.

Допустим, что необходимо рассчитать шихту для варки стекла следующего химического состава (в масс. %): SiO_2 – 71,0; Al_2O_3 – 1,5; CaO – 8,5; MgO – 3,5; Na_2O – 15,5. Химический состав сырьевых материалов, что используются для введения в состав шихты этих оксидов, приведен в табл. 23.

Таблица 23

Химический состав сырьевых материалов

Сырьевые материалы	Содержание оксидов, масс. %						
	SiO_2	Na_2O	CaO	MgO	Al_2O_3	Fe_2O_3	ППП
Песок	98,95	–	0,56	–	0,64	0,13	0,11
Сода	–	57,20	–	–	–	–	42,8
Мел	1,47	–	53,9	–	–	0,60	43,9
Доломит	3,20	–	27,06	19,62	2,57	0,53	47,77
Технический глинозем	0,40	–	0,35	–	97,90	0,05	1,29

Чтобы определить необходимое количество каждого материала в составе шихты, составляют расчетные уравнения. Количество таких уравнений равно числу оксидов, содержащихся в стекле.

Составляем уравнение для определения содержания в стекле SiO_2 . Для этого обозначим:

количество песка – x ;

количество доломита – y ;

количество технического глинозема – z ;

количество соды – t ;

количество мела – g .

SiO_2 вводят в стекло с помощью песка, при этом на 100 мас. ч. стекломассы с песком будет введено $(0,9895x)$ SiO_2 . Кроме того, SiO_2 будет введен в шихту с мелом $(0,0147g)$, с доломитом $(0,032y)$ и с техническим глиноземом $(0,004z)$.

В 100 мас. ч. стекломассы должно быть 71 мас. ч. SiO_2 , то для SiO_2 уравнение имеет следующий вид:

$$71 = 0,9895x + 0,0147g + 0,032y + 0,004z.$$

Таким образом, составляем уравнения и для других оксидов, входящих в состав стекла.

Для CaO

$$8,5 = 0,539g + 0,2706y + 0,0058x + 0,0035z$$

Для Al_2O_3

$$1,5 = 0,004z + 0,032y + 0,9895x$$

Для MgO

$$3,5 = 0,1962y;$$

Для Na_2O

$$15,5 = 0,572t;$$

Содержание Fe_2O_3 не задается, поэтому для оксида железа уравнение не составляется.

Решая уравнения, находим значения неизвестных

$$x = 71,09; y = 17,84; z = 0,60; g = 6,08; t = 27,10.$$

В процессе варки улетучивается 3,2% соды, поэтому количество ее нужно соответственно увеличить.

$$27,1 \cdot 1,032 = 27,97 \text{ мас. ч.}$$

Таким образом, в состав шихты на 100 мас. ч. стекломассы необходимо ввести:

песка	– 71,09;
доломита	– 17,84;
технического глинозема	– 0,60;

соды	– 27,97;
мела	– 6,08.
<hr/>	
Всего	123,58 мас. ч.

Определим количество оксидов, вводимых в стекломассу с песком:

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{71,09 \cdot 98,95}{100} = 70,34;$$

$$\% \text{CaO} = \frac{71,09 \cdot 0,58}{100} = 0,41;$$

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{71,09 \cdot 0,64}{100} = 0,46;$$

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{71,09 \cdot 0,13}{100} = 0,092;$$

с ДОЛОМИТОМ:

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{17,84 \cdot 3,2}{100} = 0,57;$$

$$\% \text{CaO} = \frac{17,84 \cdot 27}{100} = 4,83;$$

$$\% \text{MgO} = \frac{17,84 \cdot 19,62}{100} = 3,50;$$

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{17,84 \cdot 2,57}{100} = 0,46;$$

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{17,84 \cdot 0,53}{100} = 0,095;$$

с ТЕХНИЧЕСКИМ ГЛИНОЗЕМОМ:

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{0,60 \cdot 0,40}{100} = 0,002;$$

$$\% \text{CaO} = \frac{0,60 \cdot 0,35}{100} = 0,002;$$

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{0,60 \cdot 96,9}{100} = 0,59;$$

с СОДОЙ:

$$\% \text{Na}_2\text{O} = \frac{27,1 \cdot 57,2}{100} = 15,50;$$

с мелом:

$$\% \text{SiO}_2 = \frac{6,08 \cdot 1,47}{100} = 0,09;$$

$$\% \text{CaO} = \frac{6,08 \cdot 53,9}{100} = 3,28;$$

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{6,08 \cdot 0,6}{100} = 0,036.$$

Окончательный состав шихты и стекла, полученные по расчету, сведены в табл. 24.

Таблица 24

Расчетный состав шихты и стекла

Сырьевые материалы	Количество материала на 100 вес. ч. стекломассы, вес. ч.	Содержание оксидов, мас. %						
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	Σ
Песок	71,09	70,34	0,46	0,41	—	—	0,092	—
Доломит	17,84	0,57	0,46	4,83	3,50	—	0,096	—
Технический глинозем	0,60	0,002	0,59	0,002	—	—	—	—
Сода	27,97	—	—	—	—	15,50	—	—
Мел	6,08	0,09	—	3,28	—	—	0,036	—
Всего	123,58	71,00	1,50	8,51	3,50	15,50	0,21	100,22*
Состав стекла, приведенный к 100%	—	70,86	1,50	8,49	3,49	15,45	0,21	100,0
Заданный состав стекла	—	71,00	1,50	8,50	3,50	15,50	—	100,0
Отклонение в содержании оксидов	—	0,14	0,0	0,01	0,01	0,05	—	—

*Для приведения состава стекла к 100% находят пересчетный коэффициент, равный:
 $100,22/100 = 1,0022$, на который делят суммарное содержание отдельных оксидов во всех сырьевых материалах.

Количество полученного стекла определяют из соотношения:

123,58 мас. ч. шихты – 100 мас. ч. стекла

100 мас. ч. шихты – x мас. ч. стекла

$$x = \frac{100 \cdot 100}{123,58} = 80,91\%.$$

Потери при прокаливании в процессе стеклообразования составляют

$$100 - 80,91 = 19,09\%.$$

Состав стекла на 100 мас. ч. песка пересчитывают следующим образом:

– необходимое количество доломита:

71,09 мас. ч. песка – 17,84 мас. ч. доломита

100 мас. ч. песка – x мас. ч. доломита

$$x = 25,09.$$

Таким же образом пересчитывают количество остальных материалов (в мас. ч.):

песок	– 100,0;
доломит	– 25,09;
глинозем	– 0,49;
сода	– 39,34;
мел	– 8,57.

При расчетах состав стекла часто выражают в молярных процентах. Ниже приведен пример пересчета состава стекла от массовых процентов к молярным и наоборот, а также к молярной формуле (число молей оксидов). Допустим, что необходимо определить состав стекла в молярных процентах, которые имеет состав, выраженный в массовых процентах.

$\text{SiO}_2 - 67,5$; $\text{B}_2\text{O}_3 - 20,3$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 3,5$; $\text{Na}_2\text{O} - 8,7$.

Содержание оксидов в молярных процентах пересчитывают по формуле

$$m = \frac{M}{M_1 + M_2 + M_3 + \dots + M_n} \cdot 100\%,$$

где m – содержание данного оксида в стекле в молярных процентах;

$M_1, M_2, M_3, \dots, M_n$ – число каждого оксида в стекле.

Число молей каждого оксида равно

$$M_1 = \frac{h_1}{b_1},$$

где n_1 – содержание данного оксида в стекле в массовых процентах;

b_1 – молекулярная масса оксида.

$$m_{\text{SiO}_2} = \frac{\frac{67,2}{60,06} \cdot 100\%}{\frac{67,5}{60,06} + \frac{20,3}{69,69} + \frac{8,7}{62,0} + \frac{3,5}{101,94}} = \frac{1,12 \cdot 100\%}{1,12 + 0,29 + 0,14 + 0,03} = 70,85\%;$$

$$m_{\text{B}_2\text{O}_3} = \frac{0,29 \cdot 100\%}{1,58} = 18,35\%;$$

$$m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{0,03 \cdot 100\%}{1,58} = 1,95\%;$$

$$m_{\text{Na}_2\text{O}} = \frac{0,14 \cdot 100}{1,58} = 8,85\%.$$

Для пересчета состава стекла, выраженного в молярных процентах, на массовые можно пользоваться формулой.

$$n = \frac{N}{N_1 + N_2 + \dots N} \cdot 100\%.$$

Количество массовых частей каждого оксида в стекле

$$N_1 = m_1 \cdot b_1.$$

Таким образом, количество SiO_2 в стекле, выраженное в массовых процентах, составляет

$$m_{\text{SiO}_2} = \frac{70,85 \cdot 100\%}{70,85 \cdot 60,06 + 18,35 \cdot 69,69 + 8,85 \cdot 62,0 + 19,5 \cdot 101,94} \cdot 100\% = 67,5\%.$$

При пересчете состава стекла, выраженного в массовых процентах, на молярные число молей оксидов в составе стекла определяют следующим образом:

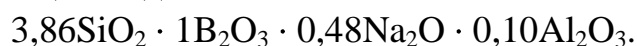
$$67,5 \text{ массовых частей } \text{SiO}_2 \text{ составляет } \frac{67,5}{60,06} = 1,12 \text{ моля};$$

$$20,3 \text{ массовых частей } \text{B}_2\text{O}_3 \text{ составляет } \frac{20,3}{69,69} = 0,29 \text{ моля};$$

$$8,7 \text{ массовых частей } \text{Na}_2\text{O} \text{ составляет } \frac{8,7}{63,0} = 0,14 \text{ моля};$$

$$3,5 \text{ массовых частей } \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ составляет } \frac{3,5}{101,94} = 0,03 \text{ моля}.$$

Если принять количество B_2O_3 за 1, молярная формула стекла будет иметь следующий вид:



Приготовление шихты. Сырьевые материалы, которые используют для варки стекла, должны быть предварительно подготовлены. Сыпучие материалы просеивают, а кусковые сначала дробят, а потом также просеивают. В случае необходимости сырьевые материалы сушат перед просеиванием или дроблением.

Кусковые материалы (мел, доломит, полевой шпат и др.) дробят сначала в щековой дробилке, а затем на бегунах, вальцах или мельницах других типов. Песок, доломит, мел, полевой шпат просеивают сквозь сито № 07 (90 отв/см²); соду, поташ, сульфат – сквозь сито № 085 (64 отв/см²). Подготовленные сырьевые компоненты, которые взяты соответственно по составу шихты, тщательно перемешивают. Хорошее перемешивание шихты облегчает в дальнейшем варку стекла, дает более однородные и качественные стекла. При плохом перемешивании шихта будет иметь свили, непровар и другие пороки.

Шихту лучше всего смешивать в лабораторных смесителях тарельчатого типа, что позволяет получить достаточно однородную смесь за 3–5 мин.

Чтобы облегчить процесс смешения и предотвратить возможность расслоения шихты, ее влажность должна находиться в пределах 3–7% (содовая шихта – 3–4%, сульфатная – 5–7%). Рекомендуется сначала увлажнить песок методом пульверизации и потом перемешать его с другими компонентами шихты. При таком способе увлажнения часть соды, мела и сульфата прилипает к частицам песка и полностью обволакивает их. Вода также облегчает реакцию силикатообразования в процессе варки стекла. Вводить воду в шихту не рекомендуется, так как это может вызвать комкование и неравномерное распределение компонентов.

Отбор пробы сырьевых материалов. Для анализов любого сырьевого материала необходимо брать средние пробы, отобранные с соблюдением всех установленных для этого правил. Пробы бывают первичными и лабораторными. Первичные пробы отбирают непосредственно со склада, из вагонов и бункеров. Лабораторные пробы получают из первичных проб путем уменьшения их массы. Количество материала, взятого для пробы, зависит от ее назначения, равномерности распределения определенного компонента и некоторых других условий. Пробы для оптового анализа должны иметь большую массу, чем пробы для химического анализа. В случае менее равномерного рас-

пределения компонента в исходном сырье пробы также должны быть увеличены. Большая по массе проба всегда более точно характеризует состав сырья (табл. 25)

Таблица 25

Нормы для отбора средних проб сыпучих материалов

Размер наиболее крупных частиц, мм	Масса пробы, г	Размер наиболее крупных частиц, мм	Масса пробы, г
8,00–5,66	5000	2,00–1,00	500
5,56–4,0	2000	1,00–0,50	200
4,0–2,0	1000	0,50–0,25	100

Техника отбора средней пробы может быть различна. Образцы кускового материала отбирают из разных мест вагона, бункера или кучи. Причем места, где отбирают пробу, должны быть равномерно расположены по площади и высоте. Если материал находится в упаковке, то пробу отбирают из каждого мешка или ящика либо через определенное их количество. Пробы отбирают обычно сверху, снизу и из середины ящика или мешка. Количество отбираемого из одного мешка или ящика материала, обычно составляет 0,5–1,0 кг. Пробы мелкозернистых материалов чаще всего отбирают с помощью различных устроенных щупов. В отдельных случаях можно также использовать толстостенные стеклянные трубки.

После отбора первичной пробы кусковые материалы измельчают до оптимальной дисперсности (1–2 мм), а затем массу пробы сокращают и получают среднюю лабораторную пробу. Пробы сокращают методом квартования или квадратотования.

Определение влажности сырьевых материалов. В лабораторных условиях влажность материалов определяется сразу после отбора средней пробы.

Для определения влажности 50–100 г испытуемого материала помещают в сушильный шкаф и выдерживают при 105–110 °С до постоянной массы. Высушенную пробу охлаждают в эксикаторе над серной кислотой или над хлористым кальцием и потом взвешивают.

Абсолютную влажность или влажность, отнесенную к сухой навеске, рассчитывают по формуле

$$W = \frac{g_0 - g_1}{g_1} \cdot 100\%;$$

где W – абсолютная влажность материала, %;

g – масса влажного и сухого материала, соответственно, г.

Относительную влажность или влажность, отнесенную к влажной навеске, W_0 рассчитывают по формуле:

$$W_0 = \frac{g_0 - g_1}{g_0} \cdot 100\%;$$

Зависимость между абсолютной и относительной влажностью выражается так:

$$W_0 = \frac{W \cdot 100}{100 + W}; \quad W = \frac{W_0 \cdot 100}{100 - W_0}.$$

При необходимости ускоренного определения влажности используют спиртовой метод, который позволяет выполнить эксперимент за 10–15 мин с точностью $\pm 0,5\%$.

Во взвешенную фарфоровую плоскодонную чашку помещают приблизительно 10 г материала, который испытывается, и взвешивают. Потом наливают 15 мл этилового спирта (96 °) и перемешивают его с материалом, а затем поджигают.

После сгорания спирта чашку охлаждают до температуры, при которой ее можно взять в руки, наливают еще 10 мл спирта, перемешивают его с материалом и снова поджигают. Если материал имеет определенную влажность (15–25%), сгорание повторяют трижды.

После охлаждения чашку с материалом взвешивают с точностью до 0,01 г. По разнице масс рассчитывают влажность материалов с точностью до 0,1% по вышеприведенным формулам. До полученной величины добавляют практически определенную величину поправки для данного метода, которая равняется 0,3%.

Литература

1. Общая технология силикатов / Под общей редакцией А.А. Пащенко – Киев: Вища школа, 1983. – 408 с.
2. Химическая технология стекла и ситаллов / Под общей редакцией Н.М. Павлушкина. – М.: Стройиздат, 1983. – 432 с.

Контрольные вопросы

1. Способы приготовления стекольной шихты.

5. Основные требования, предъявляемые к стекольным шихтам.
6. Факторы, влияющие на качество смешения компонентов.

Лабораторная работа № 3

ТВЕРДОФАЗОВОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В ТЕХНОЛОГИИ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Цель работы – изучить влияние дисперсности сырьевых материалов, степени их механоактивации, а также технологических параметров на скорость твердофазовых реакций.

3.1. Краткие теоретические сведения

Твердофазовый синтез – это химические процессы, протекающие при повышенных температурах между частицами твердых веществ без участия жидкой или газовой фаз. Однако на практике полностью исключить влияние последних на химизм процесса не удастся. В технологии вяжущих, стекла и керамики эти процессы весьма распространены и очень многообразны, они зачастую играют решающую роль в синтезе этих материалов в частности, это основной способ получения изделий технической керамики.

Твердофазовый синтез возможен, когда по мере повышения температуры структурные элементы кристаллических решеток твердых тел (ионы, атомы, молекулы) начинают совершать все более значительные по частоте и амплитуде колебания вокруг своих центров. При некоторой определенной для каждой кристаллической решетки температуре амплитуда колебаний достигает такой величины, при которой появляется возможность для «отрыва» элементарных частиц от узла решетки и перехода их в новые положения как внутри решетки, так и вне ее. В результате интенсифицируется диффузия этих частиц.

Диффузия – это перемещение вещества в результате хаотичного движения его частиц, обладающих достаточной для этого кинетической энергией, или направленного их движения, обусловленного наличием ингредиента концентрации, т. е. разности химических потенциалов. В результате на поверхности контакта двух реагирующих компонентов происходит обмен местами между отдельными атомами реагирующих веществ А и В и происходит акт химической реакции с образованием нового вещества АВ. Температура, необходимая для начала такого взаимодействия для оксидов соответствует примерно $(0,8-0,9)T_{пл}$. Поскольку вещества А и В диффундируют к поверхности

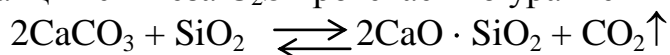
раздела с разной скоростью, то вещество, которого коэффициент диффузии выше, называют «покрывающим», а второе вещество – «покрываемым». При реакции частицы покрывающего вещества обволакивают зерна покрываемого. Скорость твердофазовой реакции лимитируется двумя факторами: скоростью собственно химического взаимодействия компонентов (обычно лишь на самых первых этапах процесса) и скоростью диффузии (лимитирующая роль диффузии усиливается по мере роста толщины слоя продуктов реакции). Температура увеличивает и скорость реакции, и скорость диффузии. Протеканию твердофазового синтеза способствует разупорядоченность кристаллической решетки реагентов – наличие точечных дефектов и дислокаций, количество которых увеличивается, в частности, в результате предшествующих процессов дегидратации или диссоциации.

Твердофазовые реакции являются экзотермическими и, как правило, ступенчатыми, т. е. образованию конечного продукта предшествует последовательное возникновение ряда промежуточных веществ. Протекают они между тонкодисперсными веществами, зерна которых тесно соприкасаются лишь очень ограниченной частью поверхности. Поэтому при постоянной температуре скорость твердофазового синтеза возрастает:

- с увеличением дисперсности материалов;
- с повышением степени перемешивания;
- с увеличением площади контактов между частицами за счет дополнительного компрессионного воздействия.

3.2. Экспериментальная часть

Расчет сырьевой смеси для получения двухкальциевого силиката (C₂S). Реакция синтеза C₂S протекает по уравнению



Теоретический химический состав 2CaO · SiO₂ = 65,12CaO и 31,88SiO₂.

Ввиду того, что сырьевые материалы наряду с CaO и SiO₂ содержат примеси Al₂O₃ и Fe₂O₃ (табл. 26), в составе головного продукта будут кальциевые соединения этих последних оксидов, по-видимому 4CaO · Al₂O₃ · Fe₂O₃ и Fe₂O₃ · 3Al₂O₃.

В 4CaO · Al₂O₃ · Fe₂O₃ оксидом кальция будет связано 1,40Fe₂O₃, а в 5CaO · 3Al₂O₃ – 0,92 (Al₂O₃ – 0,64Fe₂O₃). Учитывая, что в первую очередь CaO пойдет на образование C₄AF и C₅A₃ как более легко об-

разующихся соединений, на связывание SiO_2 в C_2S останется: оксида кальция $\text{CaO} - 1,40\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,92 (\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,64\text{Fe}_2\text{O}_3) = \text{CaO} - 0,92 \text{Al}_2\text{O}_3 - 0,81\text{Fe}_2\text{O}_3$.

Это количество оксида кальция должно быть равно количеству, потребному для образования C_2S , которое составляет $1,87\text{SiO}_2$. Исходя из этого можно составить следующее уравнение:

$$1,87\text{SiO}_2 = \text{CaO} - 0,92 \text{Al}_2\text{O}_3 - 0,81\text{Fe}_2\text{O}_3.$$

Принимая, что в сырьевой смеси на 1 массовую часть второго компонента приходится x мас. ч. первого компонента, можно написать:

$$\begin{aligned} C_0 &= \frac{x C_1 + C_2}{x + 1}; & A_0 &= \frac{x A_1 + A_2}{x + 1}; \\ S_0 &= \frac{x S_1 + S_2}{x + 1}; & F_0 &= \frac{x F_1 + F_2}{x + 1}. \end{aligned}$$

где C_0, A_0, S_0, F_0 – содержание оксидов, соответственно кальция, кальция, кремния, алюминия и железа в сырьевой смеси;

C_1, S_1, A_1, F_1 – то же в первом компоненте;

C_2, S_2, A_2, F_2 – то же во втором компоненте.

Подставляя указанные значения в уравнение и решая относительно (x), получим следующую формулу для расчета сырьевой смеси:

$$x = \frac{1,87S_2 + 0,92A_2 + 0,81F_2 - C_2}{C_1 - 1,87S_1 - 0,92A_1 - 0,81F_2}.$$

Химический состав исходных сырьевых материалов приведен в табл. 26.

Таблица 26

Химический состав сырьевых материалов

Компоненты	Углекислый кальций			Мел	SiO_2	Песок	
	I	II	III			I	II
SiO_2	–	0,10	0,28	1,38	97,77	97,16	96,62
Al_2O_3	0,35	0,40	0,65	1,22	0,90	1,65	1,68
Fe_2O_3	0,12	0,02	0,40	0,20	0,09	0,44	0,24
CaO	55,47	55,40	53,94	54,13	0,58	0,18	0,36
ППП	44,06	44,08	44,73	42,60	0,66	0,48	0,31

Синтез двухкальцевого силиката. Исходные сырьевые материалы в соответствующих пропорциях по расчету измельчаются в лабораторной мельнице (степень измельчения указывается преподавателем).

лем) и тщательно перемешивается в формовочной ступке. Готовую смесь увлажняют до 5–7% и из них прессуют под давлением 20–30 МПа цилиндры диаметром и высотой 2 см. Готовые цилиндры высушивают сначала на воздухе, а затем при 120 °С в течение 2–3 ч. Затем образцы обжигают при 1000–1300 °С (температура и продолжительность обжига указывается преподавателем). После обжига образцы мгновенно охлаждают, погрузив их на несколько секунд в холодную воду.

Полученные спеки дробятся, истираются и используются для определения кинетики связывания извести.

Определение свободной извести этилово-глицератным методом. Этилово–глицератный метод, основанный на обработке порошка синтезированного минерала горячей смесью безводного глицерина и абсолютного (безводного) спирта. В результате такой обработки известь переходит в раствор в виде глицерата кальция, который оттитровывается затем спиртовым раствором уксусного аммония или бензойной кислотой.

Для определения $\text{CaO}_{\text{с.в.}}$ навеску 0,2–1,0 г (в зависимости от предлагаемого содержания свободного оксида кальция) тонкоизмельченного (проход через сито № 008) материала помещают в коническую колбу и заливают 20 мл спиртово-глицеринового растворителя. Колба закрепляется на шлиф обратного холодильника, устанавливается на песчаную баню и кипятится в течение 10 мин.

Появление розовой окраски свидетельствует об окончании в пробе несвязанной извести. Окрашенный горячий раствор титруется децинормальным (0,1 н) раствором бензойной кислоты в абсолютном спирте до исчезновения окраски. Затем пробу подвергают повторному кипячению в течение 10 мин.

Циклы повторяют до прекращения появления окраски. Количество $\text{CaO}_{\text{с.в.}}$ в мас. % рассчитывается по формуле

$$\text{CaO}_{\text{с.в.}} = \frac{V \cdot T \cdot 100}{a},$$

где V – суммарный расход раствора бензойной кислоты на титрование, мл;

T – титр бензойной кислоты, г/мл CaCO_3 ;

a – навеска вещества, г.

Все определения продолжаются 1–3 ч в зависимости от содержания свободного оксида кальция, тонкости помола и других факторов.

После определения активности рассчитывается степень превращения (связывания CaO) и строится график зависимости ее от времени. Далее по этим зависимостям рассчитывают константы скорости реакции связывания извести. При этом используют уравнения Яндера Гинстлинга – Броунштейна и Таммана – Фишбека.

Уравнение Яндера:

$$1 + (1 - \alpha)^{2/3} - 2(1 - \alpha)^{1/3} = K\tau$$

Уравнение Гинстлинга – Броунштейна:

$$(1 - 2/3\alpha) - (1 - \alpha)^{2/3} = K\tau$$

Уравнение Таммана – Фишбека:

$$1 - \sqrt[3]{1 - \lambda} = K \ln \tau + \text{const.}$$

где α – степень превращения;

K – константа скорости реакции;

τ – время.

На основании проведенных экспериментальных исследований оценивается пригодность кинетических уравнений для описания твердофазовых реакций.

Литература

1. Пащенко А.А., Сербин В.П., Старчевская Е.А. Вяжущие материалы. – Киев: Вища школа, 1985. – 489 с.
2. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1973. – 503 с.

Контрольные вопросы

1. Что является движущей силой процесса твердофазового взаимодействия?
2. Какие факторы влияют на скорость протекания твердофазовых реакций?
3. Чем лимитируется скорость твердофазовых реакций?
4. Каким образом можно увеличить скорость твердофазового синтеза при постоянной температуре?

Лабораторная работа № 4

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОБЖИГА НА СВОЙСТВА МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ВЯЖУЩИХ

Цель работы – синтезировать магнезиальное вяжущее из каустического магнезита или доломита, изучить влияние состава и концентрации жидкости затворения на физико-механические свойства изделий.

4.1. Краткие теоретические сведения

Магнезиальные вяжущие – каустический магнезит и каустический доломит - относятся к группе воздушных вяжущих.

Каустический магнезит – MgO – продукт низкотемпературного обжига природного магнезита (MgCO₃). Процесс диссоциации карбоната магния, протекающий по реакции



Данная реакция идет достаточно интенсивно уже при температуре 540 °С. При промышленном производстве магнезиальных вяжущих обжиг ведут при 800–850 °С. Повышение температуры обжига до 1500–1600 °С вызывает спекание оксида магния, в результате чего образуется крупнокристаллическая, «намертво обожженная» MgO, взаимодействующая с водой чрезвычайно медленно. Такой оксид магния находит применение в производстве огнеупорных изделий и непригодна для приготовления магнезиальных вяжущих веществ.

К каустическому магнезиту, используемому в качестве воздушного вяжущего, предъявляют следующие требования.

1. Содержание MgO (мас. %)⇒	2 класс	не менее 83
	3 класс	не менее 75
2. Содержание CaO (мас. %)⇒	2 класс	не более 2,5
	3 класс	не более 4,5
3. Нерастворимый остаток (мас. %)	2 класс	не более 2,5
	3 класс	не более 4,0
4. Влажность при 110 °С (мас. %)		не более 1,5
5. Плотность (г/см ³)		3,1–3,4
6. Тонкость помола, остаток на сите № 008 (мас. %)		не более 25
7. Начало схватывания		не ранее 20 мин

- | | |
|---|----------------|
| 8. Конец схватывания | не позднее 6 ч |
| 9. Предел прочности при растяжении через 1 сут, МПа | 5–10 |
| 10. Предел прочности при сжатии, МПа | 30–40 |

Каустический доломит – продукт полуобжига природного доломита ($\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$), протекающего по реакции



При промышленном производстве процесс обжига ведется при температуре 700–750 °С. В этом температурном интервале наблюдается частичное разложение CaCO_3 , в результате чего в продукте обжига в качестве нежелательной примеси присутствует оксид кальция. К каустическому доломиту предъявляются аналогичные требования в отношении тонкости помола, влажности продукта, а также сроков схватывания, плотность доломита колеблется в пределах 2,78–2,85 г/см³.

В отличие от других вяжущих строительного назначения в качестве жидкости затворения для магнезиальных вяжущих используется не вода, а водные растворы солей (в основном хлориды и сульфаты магния), могут быть также использованы растворы сульфата железа и слабые растворы соляной и серной кислот.

Магнезиальный цемент солевого затворения носит название цемента Сореля и относится к группе высокопрочных вяжущих. При затворении магнезиальных вяжущих солевыми растворами получают материалы высокой механической прочности, значительно более высокой, нежели в случае затворения водой. Объясняется это рядом причин: при затворении солевыми растворами заметно увеличивается растворимость оксида магния, увеличивается разница в растворимостях MgO и $\text{Mg}(\text{OH})_2$, образующаяся в результате взаимодействия каустического магнезита с жидкостью затворения, в процессах формирования прочности камня участвуют образующиеся оксисоли, типа оксихлорида или оксисульфата магния. При взаимодействии MgO с водой или водными растворами солей имеет место интенсивное тепловыделение, приводящее, в случае затворения водой, к быстрому испарению последней, замедлению процесса твердения, а также к увеличению прочности изделия.

В отличие от большинства вяжущих при твердении магнезиальных цементов величина рН жидкой фазы имеет среду, близкую к нейтральной, что обуславливает благоприятные условия для использования органических заполнителей при изготовлении композиционных

материалов на основе магнезиальных вяжущих. Это фибролит – материал, получаемый на основе каустического магнезита и волокнистого органического наполнителя (типа древесной шерсти), а также ксилолит – органический наполнитель в виде древесных опилок. Оба материала обладают высокой механической прочностью, пониженной тепло- и звукопроводностью. Помимо этого, магнезиальные вяжущие используются для приготовления термоизоляционных материалов, искусственного мрамора, в качестве связующего в производстве абразивных материалов и ряде других случаев.

4.2. Экспериментальная часть

В качестве исходных материалов для получения магнезиальных вяжущих в работе используют углекислый магний – $MgCO_3$ марки «ч», или природный магнезит, или доломит. Для получения жидкости затворения применяют растворы хлористого магния $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, сернокислого магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, а в виде заполнителя – древесные опилки.

Синтез каустического магнезита или доломита. Отвешивается 150–200 г исходного сырьевого материала, который обжигается либо в виде щебня размером 5–10 мм, либо в виде прессованных цилиндрических образцов диаметром 30 мм и высотой 50 мм, в случае использования исходного карбоната в порошкообразном виде. Режимы обжига и материалы для получения магнезиального вяжущего представлены в табл. 27

Таблица 27

Исходный материал	Вид обжигаемого материала	Температура обжига, °С	Время обжига, мин
1	2	3	4
$MgCO_3$ марки «ч»	прессованные цилиндры	800	15
$MgCO_3$ марки «ч»	прессованные цилиндры	830	15
$MgCO_3$ марки «ч»	прессованные цилиндры	860	15
Природный доломит	щебень 5–10 мм	780	15

1	2	3	4
Природный доломит	щебень 5–10 мм	810	15
Природный доломит	щебень 5–10 мм	840	15
Природный магнезит	прессованные цилиндры	790	15
Природный магнезит	прессованные цилиндры	820	15
Природный магнезит	прессованные цилиндры	850	15

Определение влияния качества продукта обжига и состава жидкости затворения на свойства изделий из магнезиальных вяжущих. Продукт обжига совместно с активатором твердения (если он указывается преподавателем) подвергается помолу в вибрационной мельнице в течение 8–10 мин.

В качестве жидкости затворения используются солевые растворы: $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ с плотностью 1,09–1,26 г/см³, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ с плотностью 1,1–1,29 г/см³ (по заданию преподавателя).

Определение нормальной густоты цементного теста производится с помощью прибора Вика, по стандартной методике.

Из теста нормальной густоты изготавливают образцы-кубики с ребром 2 см в количестве не менее 9 штук. Определение предела прочности при сжатии осуществляется через следующие временные интервалы при соответствующих условиях хранения: для трех образцов через 7 сут воздушного твердения из оставшихся 6 образцов 3 кубика погружают в воду, а 3 кубика-дублера хранятся в воздушных условиях, параллельное испытание этих образцов проводится через следующие 7 сут.

Параллельно изготавливаются образцы (3 шт.) из композиции следующего состава: магнезиального вяжущего/древесных опилок = (7–9)/(3–1) (вес. ч.) и солевого раствора заданной концентрации. Образцы подвергают испытанию на сжатие через 28 сут.

Обработка результатов и составление отчета. Полученные результаты представляются в виде таблицы:

Исходный материал и его вид	
Температура обжига материала, °С	
Время обжига, мин	
Предел прочности при сжатии образцов воздушного твердения через 7 сут, МПа	
Предел прочности при сжатии образцов водного твердения через 14 сут, МПа	
Предел прочности при сжатии образцов воздушного твердения через 14 сут, МПа	
Количество жидкости затворения, %	
Состав композиции: магнезиальное вяжущее, % древесные опилки, %	
Предел прочности композиций через 28 сут, МПа	
Коэффициент водостойкости (размягчения)	

Литература

1. Пашенко А.А., Сербин В.П., Старчевская Е.А. Вяжущие материалы. – Киев: Вища школа, 1985. – 440 с.
2. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1973. – С. 200–211.
3. Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.

Контрольные вопросы

1. Сырьевые материалы для получения магнезиальных вяжущих.
2. Физико-химические основы процесса получения магнезиальных вяжущих и их основные свойства.
3. Аппаратурное оформление технологического процесса получения магнезиальных вяжущих.
4. Твердение магнезиальных вяжущих.
5. Области применения магнезиальных вяжущих.

РАЗДЕЛ II

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ

Лабораторная работа № 5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАСТИЧНОСТИ И СВЯЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ГЛИНИСТОГО СЫРЬЯ

Цель работы – ознакомиться и освоить методику определения пластичности и связующей способности глин.

1.1. Краткие теоретические сведения

Пластичное сырье – основной компонент керамических масс, который определяет способность последних к формованию, а также оказывает решающее влияние на состав и свойства керамики. К этой группе относят глины и каолины.

Глины являются основным сырьем керамического производства. Они определяют собой тонкообломочные горные породы, состоящие в основном из глинистых минералов каолиновой, монтмориллонитовой и гидрослюдистой групп. Оптимальным свойством глин является их высокая пластичность, обусловленная слоистым строением кристаллических решеток глинистых минералов. Глины характеризуются минералогическим, химическим и гранулометрическим составом.

Минералогический состав представлен собственно глинистым веществом и примесями. Глинистое вещество – наиболее дисперсная часть породы, оно состоит из глинообразующих минералов, придающих глине пластичность. Глинистые кристаллические минералы состоят из пакетов. Особенность строения этих пакетов обуславливает способность глинистых минералов расщепляться на тонкие частицы с размерами менее 0,01 мм, самопроизвольно диспергировать в воде, набухать за счет вхождения молекул воды в межслоевое пространство.

Наиболее распространенный глинистый минерал – каолинит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Кристаллическая решетка его отличается плотным строением. Поэтому каолинит не может присоединять и прочно удерживать большое количество воды, а при сушке легко отдает ее.

Монтмориллонит $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ имеет кристаллическую решетку, состоящую из трехслойных пакетов. Пакеты монтмориллонита могут легко раздвигаться под действием воды, в связи с

чем этот минерал способен интенсивно впитывать большое количество воды, прочно ее удерживать и трудно отдавать при сушке.

Илит, или гидрослюда $K_2O \cdot MgO \cdot 4Al_2O_3 \cdot 7SiO_2 \cdot 2H_2O$. Кристаллическая решетка этого минерала представлена трехслойными пакетами подобно структуре монтмориллонита, но в ее строении принимают участие щелочные и щелочноземельные металлы, а также происходит изоморфное замещение катионов кремния и алюминия.

Кроме глинистых минералов, в глинах имеются примеси:

– кварцевые, которые присутствуют в виде кварцевого песка (снижают пластичность породы, но повышают трещиноватость изделий после обжига);

– карбонатные, представлены в основном в виде $CaCO_3$ могут быть тонкодисперсными, рыхлыми или плотными включениями (наиболее опасны плотные включения, так как способствуют образованию пустот при обжиге);

– полевошпатные, присутствуют в виде полевошпатовых песков и выполняют роль плавней, снижают огнеупорность глин;

– железистые, встречаются в виде лимонита, сидерита, гидроксида, пирита. Поскольку примеси придают обожженным изделиям окраску от кремового до темно-красного цвета, поэтому чрезвычайно вредны для изделий тонкой керамики.

Химический состав глин колеблется в широких пределах:

– SiO_2 (45–80%), присутствует в глинах в связанном состоянии в составе глинистых минералов, в свободном состоянии – в виде кварцевого песка;

– Al_2O_3 (10–40%), находится в глинах только в связанном состоянии в составе глинистых и примесных минералах;

– Fe_2O_3 (0,1–10%), содержится в связанном состоянии в примесных минералах;

– $K_2O + NaO$ (0,5–6,0%), чаще всего присутствует в примесных полевошпатовых песках и в виде растворимых солей.

Каолины – важнейшее сырье для производства тонкой керамики. Основной глинистый минерал – каолинит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$. От каолиновых глин, имеющих близкий минералогический состав, каолины отличаются крупнокристаллическим строением, меньшей пластичностью. Как правило, каолины содержат значительное количество непластичных примесей материнской породы, которые удаляются при обогащении.

1.2. Экспериментальная часть

Определение пластичности глин. Под пластичностью глин, затворенных водой, принято понимать их способность изменять под давлением свою форму без образования трещин и разрывов, а затем сохранять принятую форму после прекращения воздействия внешней силы.

Пластичность глин зависит от содержания в них глинистого вещества и свободного кварца, а также от количества воды для затворения. Переход глины от одной консистенции к другой совершается при определенных значениях влажности, которые получили название пределов пластичности.

Влажность в процентах по массе, при которой глина переходит из пластичного состояния в текучее, называется верхним пределом пластичности или границей текучести (W_1).

Влажность в процентах по массе, при которой глина переходит из пластичного состояния в хрупкое, называется нижним пределом пластичности или границей раскатывания (W_2).

Разница между верхним и нижним пределами пластичности является характеристикой пластичности глин и называется числом пластичности (Π)

$$\Pi = W_1 - W_2.$$

В зависимости от величины числа пластичности глины классифицируются на группы:

- высокопластичные ($\Pi > 25$);
- среднепластичные ($\Pi = 15-25$);
- умереннопластичные ($\Pi = 7-15$);
- малопластичные ($\Pi < 7$);
- непластичные (не дают пластичного теста).

Для испытаний готовят пробу воздушно-сухой глины, просеянной через сито 0,5 мм (около 50 г), помещают в плоскую фарфоровую чашку и добавляют при непрерывном перемешивания шпателем воду небольшими порциями. Полученную однородную массу, несколько более жидкую, чем в нормальном рабочем состоянии, равномерно распределяют по дну чашки слоем толщиной примерно 15 мм. Слой массы разрезают по диаметру специальным шпателем так, чтобы между двумя его половинками образовался просвет шириной 2,5–3,0 мм и 1 мм внизу. Границу текучести определяют при помощи прибора А.М. Васильева (рис. 9).

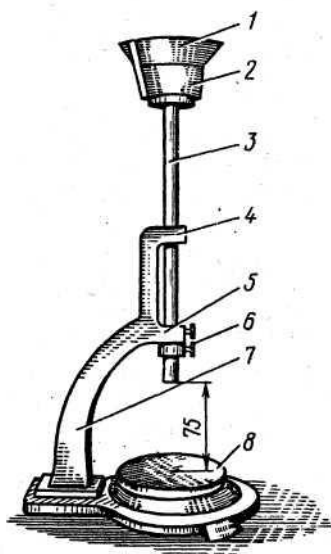


Рис. 9. Прибор Васильева для определения пластичности
 1 – чашка для массы; 2 – диск; 3 – цилиндрический стержень; 4,5 – кронштейны; 6 – винт; 7 – станина; 8 – опорная плита

Чашку устанавливают на верхний деревянный диск прибора и закрепляют резиновым хомутиком. Стержень прибора, на котором закреплен диск, свободно перемещается в отверстиях верхней части станины и может быть установлен на любой высоте при помощи заемного винта. Перед началом испытаний стержень должен быть поднят на высоту 75 мм над уровнем нижней плиты станины. Затем стержень освобождают и он свободно падает на плиту, что вызывает резкое встряхивание чашки. Эту операцию повторяют трижды. Если пласт массы соединится после третьего удара, то консистенцию массы считают соответствующей границе текучести.

Соединение после первого или второго удара означает, что масса переувлажнена. Тогда к массе добавляют сухую глину и после тщательного перемешивания испытание повторяют. Если же после трех ударов пласт не соединяется, то массу доувлажняют, перемешивают и вновь испытывают.

Определение производят до тех пор, пока не будет достигнута требуемая консистенция массы. После этого из чашки отбирают пробу массой 10 г для определения влажности глины в состоянии верхнего предела пластичности. Пробу высушивают при температуре 105–110 °С в сушильном шкафу. Влажность определяется по формуле

$$W_1 = \frac{g_1 - g_2}{g_2} \cdot 100\%,$$

где g_1 – масса влажной пробы, г;
 g_2 – масса высушенной пробы, г.

Для определения нижнего предела пластичности или границы раскатывания к оставшейся в чашке массе добавляют немного сухой глины и тщательно перемешивают. Затем эту массу переносят на чистый стол и вручную раскатывают в жгуты диаметром около 3 мм.

Подсыхающую массу постепенно доводят до такого состояния, чтобы жгуты при раскатывании начали распадаться на отдельные кусочки. Их собирают в бокс, высушивают и определяют влажность W_2 , как указано выше.

Число пластичности вычисляют по формуле

$$\Pi = W_1 - W_2.$$

Все результаты определений записывают в табл. 27

Таблица 27

Пластичность глин

Наименование глины	Номер бюкса	Масса бюкса, г	Масса бюкса с влажной навеской, г	Масса бюкса с сухой навеской, г	Масса влажной навески, г	Масса сухой навески, г	Влажность глины, %		Число пластичности, Π
							W_1	W_2	

Определение связующей способности глин. Под связующей способностью глин понимают их свойство образовывать в смеси с непластичными материалами хорошо формирующееся тесто и обеспечить достаточную прочность сырца после сушки.

При изучении связующей способности глины устанавливают:

- способность ее формоваться при добавлении различных количеств отошителя;
- изменение механической прочности высушенных образцов в зависимости от степени отошения.

Для испытания составляют серию смесей в следующих пропорциях:

$$\frac{\text{глина}}{\text{песок}} = \frac{100}{0}; \frac{80}{20}; \frac{60}{40}; \frac{40}{60}; \frac{20}{80}.$$

В качестве отошающего материала применяют кварцевый песок, с преобладанием зерен размером 0,5 мм (просеивают через сито с отверстиями 1 мм). Отошенную массу готовят следующим образом. Высушенный и измельченный глиняный порошок, просеянный через сито 05, перемешивают всухую с определенным количеством песка (в расчете на 100 г смеси), затем увлажняют, тщательно перемешивают и проминают.

Образцы формируют вручную методом набивания массы в разъемную металлическую форму, обеспечивающую получение плиток длиной 50–60 мм, шириной 15–25 мм и толщиной 8–12 мм.

Определение предела прочности на трехточечный изгиб проводят для предварительно высушенных в сушильном шкафу образцов (температура 10–110 °С). Расстояние между опорами составляет $l = 30$ мм.

Расчет значения предела прочности при изгибе проводится по формуле

$$G_{\text{изг.}} = \left(\frac{3Pl}{2bh^2} \right) \cdot 10^{-3},$$

где P – разрушающая нагрузка, кН;

b, h – размеры образцов, м.

За показатель прочности принимают среднее арифметическое значение трех параллельных определений. По полученным экспериментальным данным необходимо построить график в координатах «предел прочности при изгибе – количество отощителя». Сравнить связующую способность испытанной глины и глин другого типа, дать объяснение.

Вместе с этим проводится качественная оценка связующей способности. Наблюдая за поведением массы в процессе изготовления образцов, дают визуальную оценку ее формовочных свойств: хорошо формуется масса (+++), удовлетворительно (++) , плохо формуется (+) и не формуется (–).

Результаты определений оформляются в виде табл. 28

Таблица 28

Зависимость прочности образцов от количества отощителя

Номер опытной массы	Номер образца	Размеры образца			Разрушающая нагрузка P , кН	Предел прочности при изгибе, МПа
		l_1 , мм	b , мм	h , мм		

Литература

1. Сулименко Л.М., Тихомирова И.Н. Основы технологии тугоплавких неметаллических силикатных материалов: Учеб. пособие. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2000. – 248 с.

2. Бобкова Н.М., Дятлова Е.М., Куницкая Т.С. Общая технология силикатов. – Минск: Высшая школа, 1987. – 288 с.

Контрольные вопросы

1. Характеристика пластичного сырья для производства керамических материалов и изделий.
2. Глинистые породы. Характеристика глин (минералогический состав, строение).
3. Факторы, влияющие на пластичность глин.
4. От чего зависит способность глин связывать непластичные материалы?
5. Как оценивают связующую способность глинистого сырья?

Лабораторная работа № 6

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУШИЛЬНЫХ СВОЙСТВ ГЛИН И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ПОСЛЕ ОБЖИГА

Цель работы – ознакомиться и усвоить методику определения сушильных свойств глин и керамических масс, а также освоить методы определения свойств керамических изделий.

2.1. Краткие теоретические сведения

В процессе сушки и обжига глин, каолинов и керамических масс происходит уменьшение первоначальных размеров, т. е. воздушная и огневая усадка.

Особое значение приобретают процессы сушки при получении керамического полуфабриката. Он содержит влагу или другую временную связку в количествах, которые чаще всего не позволяют совместить ее удаление и окончательный обжиг в одном тепловом агрегате. Поэтому в процессе сушки полуфабриката удаляют часть связующей жидкости заранее с тем, чтобы обеспечить:

- необходимую прочность полуфабриката, позволяющую рационально размещать его в обжигательных печах;
- завершение объемных изменений материала, связанных с удалением жидкости;
- предотвращение дефектов (трещин, разрывов, вздутий), которые могут возникать из-за интенсивного газовыделения при испарении воды или разложении органических соединений в теле обжигаемого изделия.

Во многих случаях экономически целесообразно совмещать процессы сушки с другими технологическими операциями, в частности, с измельчением. Используются дробилки-сушилки с подачей в них горячих газов или мельницы совмещенного помола и сушки. При этом сушка идет более интенсивно, так как увеличивается поверхность соприкосновения горячего газа с размолотыми частицами материала, а также используется теплота, аккумулированная мелющими телами и бронеплитами при работе мельницы.

В соответствии с разнообразием решаемых задач и агрегатного состояния, высушиваемых материалов или полуфабрикатов используются различные режимы сушки и, соответственно, различные аппараты. Однако все процессы сушки подчиняются единым законам.

Сушка глиняных изделий может производиться в естественных условиях, однако в основном используют искусственную сушку, что значительно сокращает продолжительность производственного цикла. В тех случаях, когда существует угроза порчи обжигаемого материала продуктами пиролиза углеводородного топлива, сушильным агрегатом служит воздух, нагреваемый до определенной температуры в зоне охлаждения обжиговых агрегатов или в специальных нагревательных устройствах (паровых калориферах), устанавливаемых в непосредственной близости от сушилок или в самих сушилках. Экономичнее в качестве сушильного агента используют дымовые газы от обжиговых печей.

Методы сушки (т. е. способы подвода тепла и удаления испаряемой влаги) и ее режима (температура, влажность окружающей среды, скорость теплоносителя) выбирают таким образом, чтобы, не превышая безопасной скорости сушки, обеспечить, по возможности, минимальную продолжительность этого процесса.

Выбор типа сушильного агрегата определяется видом материала или полуфабриката и его влажностью. При выборе типа сушильного агрегата необходимо учитывать ряд требований:

- он должен обеспечивать непрерывный технологический процесс;
- процесс сушки должен быть механизирован и автоматизирован;
- сушка должна быть равномерной по всему рабочему объему сушилка, т. е. недопустим большой температурный градиент;
- длительность сушки и расход энергии на испарение 1 кг влаги должны быть минимальными.

Для сушки керамических шликеров используют, большей частью, распылительные сушилки, позволяющие получить тонкозернистый порошок, который далее формуется методом прессования. Сушка полуфабриката (сырца) производится в сушилках периодического (камерные) и непрерывного (туннельные, щелевые, роликовые и др.) действия.

После сушки керамические полуфабрикаты направляются на обжиг. Для каждого материала (изделия) задается свой режим обжига. Он характеризуется изменением во времени температуры (температурный режим) и газовой среды (газовый режим). Устанавливаются режимы опытным путем. При огромной разнице температур любой режим делится на три этапа: нагрев, собственно обжиг (температурная выдержка) и охлаждение. В любой технологии эти этапы решают одни и те же задачи. Однако значимость их различна для разных технологий. Особенно чувствительны к режимам обжига формованные керамические полуфабрикаты.

Период нагревания и скорость нагрева должны быть выбраны таким образом, чтобы избежать разрушения зерен или формованных изделий. Максимальная скорость подъема температуры в обжиговом агрегате зависит от коэффициента термического расширения, механической прочности обжигаемого материала, от концентрации механических напряжений, возникающих в результате усадки при спекании. Как правило, на стадии нагрева идут подготовительные процессы, а также диссоциация и дегидратация составных частей массы.

На стадии обжига протекают процессы рекристаллизации, твердо- и жидкофазовый синтез, а также спекание. Конечная температура обжига и продолжительность изотермической выдержки определяются требованиями к свойствам материала или изделия, которые, в свою очередь, зависят от заданной степени спекания, т. е. от степени завершенности физико-химических превращений. С этой целью можно варьировать максимальную температуру и время обжига. Продолжительность выдержки существенно зависит не только от физико-химических характеристик материала, но и от массы, формы и габаритов изделий.

Период охлаждения опасен усадочными напряжениями, в частности, при кристаллизации жидкой фазы, а также в области низких температур, когда сам кристалл становится хрупким, поэтому зачастую приходится избегать резкого снижения температуры.

Тепловая обработка для подавляющего большинства технологий является заключительным этапом в группе основных технологических пределов. Дефекты изделий, полученные на этой стадии технологической обработки часто необратимы.

Используемые в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов печные установки должны обеспечивать реализацию заданных температурных и газовых режимов. Для обжига зернистых или кусковых продуктов используют шахтные, вращающиеся печи, печи кипящего слоя и прочие, для обжига сформованных полуфабрикатов – камерные, туннельные печи, для плавления шихт – ванны и горшковые печи.

2.2 Экспериментальная часть

В настоящей лабораторной работе используются отформованные образцы, выполненные из керамической массы в работе № 2

Отформованные образцы размещают на полках и оставляют для воздушной сушки на 7–14 дней.

Досушивают образцы в сушильном шкафу до влажности 3–5% при температуре 105–110 °С. Обжиг образцов производят в лабораторных электропечах. Температура обжига зависит от свойств глины, используемой для изготовления экспериментальных образцов. Температура обжига для легкоплавких глин: 950; 1000; 1050; 1100; 1150; для тугоплавких и огнеупорных: 1050; 1100; 1200; 1250 °С. При каждой температуре обжигают не менее трех образцов.

На обожженных образцах определяют водопоглощение, линейные разряды, физико-механические показатели.

Определение чувствительности глины к сушке. Чувствительность глин к сушке определяют на образцах 50 × 30 × 10 мм, которые изготовлены из теста нормальной рабочей консистенции. Образцы взвешивают на технических весах с точностью до 0,01 г непосредственно после формования и после естественной сушки до постоянной массы. Объем свежотформованного и воздушно-сухого образцов обчисляют с точностью до 0,05 см³, измеряя его размеры штангенциркулем.

Коэффициент чувствительности глин к сушке определяют по формуле

$$K_r = \frac{V}{V_0 \left(\frac{g_0 - g}{V_0 - V} - 1 \right)},$$

где V_0 – объем свежесформованного образца, см³;

V – объем образца, высушенного до постоянной массы при 16–20 °С, см³;

g_0 – масса свежесформованного образца, г;

g – масса высушенного образца, г.

В зависимости от значения K_r глины можно разделить на следующие группы:

- малочувствительные к сушке $K_r < 1$;
- среднечувствительные к сушке $K_r = 1-2$;
- высокочувствительные к сушке $K_r > 2$.

Определение производится на трех образцах, а результат вычисляется как средний из трех значений.

Определение воздушной усадки. Керамическая масса в пластичном состоянии представляет собой систему, состоящую из глинистых частиц, покрытых водными пленками, увлажненных зерен непластичных материалов, разбухших глинистых комочков, воды, заполняющей пространство между компонентами, и некоторого количества газо-воздушных включений, рассеянных по всей массе в виде мельчайших пузырьков.

При высушивании влага удаляется в первую очередь с поверхности, а затем из более глубоких слоев образцов, вследствие чего количество воды, заполняющей поры, уменьшается. Водные пленки вокруг глинистых частиц становятся тоньше, расклинивающее действие воды на частички глины проявляется менее энергично, и последние сближаются в размерах, т. е. происходит воздушная усадка.

Воздушная усадка зависит от минералогического состава глины, количества и гранулометрического состава отощающих материалов, дисперсности глины и составляет 3–4% для тощих и 12–14% для жирных глин.

Воздушную усадку измеряют по нанесенным меткам на диагонали образцов – плиток и вычисляют с помощью уравнения

$$L_{\text{возд.}} = \frac{l_0 - l}{l_0} \cdot 100\%,$$

где l_0 – первоначальное расстояние между метками, равное 50 мм;

l – расстояние между метками после высушивания, мм.

Если во время сушки на образцах появились трещины или они деформировались, то измерения на них не проводятся.

Определение огневой и общей усадки. Во время обжига керамических масс происходят глубокие физико-химические превращения, благодаря которым масса теряет свои первоначальные свойства и превращается в камнеподобное вещество с совершенно иными свойствами. При этом по мере повышения температуры обжига пористость уменьшается, масса становится плотнее и, достигнув максимальной плотности, превращается в искусственный камень.

Процессы, которые сопровождаются уменьшением размеров обжигаемой глины, называются огневой усадкой. Поскольку огневая усадка зависит не только от химического и минералогического состава глины, наличия непластичных компонентов, но и от температуры обжига, то ее определяют при различных температурах: 900; 1000; 1100; 1200; 1250; 1300; 1350; 1410 °С; для тугоплавких глин при 900; 1000; 1100; 1150; 1200; 1250 °С для легкоплавких глин при 850; 900; 950; 1000; 1050; 1100; 1150 °С.

Скорость подъема температуры в электропечи составляет 100 °/час. Заканчивается обжиг выдержкой в течение 60 минут при конечной температуре. Остывают образцы в закрытой печи в течение нескольких часов, затем их вынимают, осматривают (дефектные образцы не учитываются) и штангельциркулем с точностью до 0,1 мм измеряют расстояние между усадочными метками.

Средняя огневая усадка составляет для частей глины 1–2%, для жирной – 4–6%.

Величина огневой усадки рассчитывается по формуле

$$L_{\text{огнев.}} = \frac{l - l_1}{l} \cdot 100\%,$$

где l – расстояние между метками сухого образца, мм;

l_1 – расстояние между метками обожженного образца, мм.

Полной (общей) усадкой называют уменьшение размеров сухих образцов после обжига.

$$L_{\text{пол.}} = \frac{l_0 - l_1}{l_0} \cdot 100\%,$$

где l – расстояние между метками сухого образца, мм;

l_1 – расстояние между метками обожженного образца, мм.

Полученные результаты рекомендуется представить в виде табл. 29.

Таблица 29

Воздушная, огневая и полная усадка керамических образцов

Название глины или массы	Номер образца	Расстояние между метками, мм			Усадка, %		
		начальное	после сушки	после обжига	при сушке	при обжиге	полная

Определение водопоглощения, кажущейся плотности и открытой пористости керамических образцов.

Водопоглощение – это отношение массы воды, поглощенной керамическим телом при насыщении к массе сухого образца, выражают в процентах.

Кажущаяся плотность (объемная плотность) – это отношение массы тела ко всему занятому им объему, включая поры, выражают в $г/см^3$; $кг/м^3$; $т/м^3$.

Открытая или кажущаяся плотность – это отношение объема всех открытых пор тела ко всему его объему, выражается в процентах.

Исследования ведут на обожженных образцах, которые взвешивают с точностью до 0,01 г и помещают в посуду с водой, толщиной слоя воды над образцами должна составлять не менее 2–3 см. На протяжении 2 часов образцы кипятят в воде, количество которой над образцами за это время не должно изменяться. После этого образцы охлаждают в проточной воде на протяжении 5 мин, излишек воды с их поверхности удаляют отжатой тканью. Затем их взвешивают на воздухе и в погруженном состоянии на гидростатических весах.

Водопоглощение (W) рассчитывают по следующей формуле.

$$W = \frac{m_1 - m}{m} \cdot 100\%,$$

где m – масса сухого образца при взвешивании на воздухе, г;

m_1 – масса образца, насыщенного водой при взвешивании на воздухе, г.

Открытая пористость подсчитывается с точностью до 0,1% по следующей формуле

$$\Pi_0 = \frac{m_1 - m}{m_1 - m_2} \cdot 100\%,$$

где m_2 – масса образца, насыщенного водой при взвешивании в воде, г.

Кажущуюся плотность подсчитывают с точностью до 0,01 г/см³ по следующей формуле:

$$\rho = \frac{m}{m_1 - m_2}.$$

Результаты испытаний заносят в табл. 30 по прилагаемой форме.

Таблица 30

Результаты определения водопоглощения, кажущейся плотности и открытой пористости

Материал	Номер образца	Масса образца, г			Водопоглощение W, %	Открытая пористость, П ₀ , %	Кажущаяся плотность, ρ, г/см ³
		Сухого, <i>m</i>	Насыщенного на воздухе, <i>m</i> ₁	Насыщенного и погруженного в воду, <i>m</i> ₂			

Литература

1. Сулименко Л.М., Тихомирова Н.Н. Основы технологии тугоплавких неметаллических силикатных материалов: Учеб. пособие. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2000. – 248 с.
2. Бобкова Н.М., Дятлова Е.М., Куницкая Т.С. Общая технология силикатов. – Минск: Высшая школа, 1987. – 288 с.

Контрольные вопросы

1. Роль процессов сушки в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов.
2. Что такое воздушная и огневая усадка керамических изделий?
3. Как определяют воздушную, огневую и полную усадку?
4. Типы тепловых агрегатов для сушки и обжига керамических полуфабрикатов.
5. Как влияет водопоглощение и пористость на другие свойства керамических изделий?

Лабораторная работа №3

ПОЛУЧЕНИЕ ГЛАЗУРИ

Цель работы – освоить методику расчета состава глазури по заданному химическому составу. Изучить свойства синтезированных стекол для получения глазури.

3.1. Краткие теоретические сведения

Глазурь – это прозрачный стекловидный слой, который образуется на поверхности изделий легкоплавкими силикатами под действием температуры.

Основное назначение глазури – закрыть поры черепка керамического изделия. Глазурь придает изделию более эстетический вид, увеличивает его механическую прочность и водонепроницаемость.

По температуре образования стекловидного покрова на поверхности черепка глазури разделяются на легкоплавкие – с температурой плавления 860–1100 °С и тугоплавкие – с температурой плавления выше 1100 °С.

По способу приготовления глазури бывают:

– сырые (тугоплавкие). В сырых глазурях глазурный шликер приготавливают мокрым помолом и смешиванием нерастворимых в воде компонентов. Поэтому основным сырьем для них служат полевошпатовые породы, а также CaCO_3 , MgCO_3 , каолин, глина, фарфоровый бой (т. е. они не растворимы в воде и не требуют предварительного сплавления).

– фриттованные (легкоплавкие). Эти глазури подвергают предварительному сплавлению – фриттованию. Для них в качестве основного сырья, кроме названных выше материалов, применяют соли щелочных и щелочноземельных металлов, а также оксид свинца, буру и др.

Тугоплавкие глазури применяют для фарфоровофаянсовых и каменных изделий. Легкоплавкие – для покрытия гончарной посуды, майоликовых изделий и облицовочных строительных материалов. Их можно разделить на свинцовые и бессвинцовые.

Бессвинцовые глазури требуют повышенной температуры фриттования, строгого соблюдения постоянства состава, тщательности приготовления и плавки шихты, соблюдения установленного режима обжига изделий. Они очень чувствительны к малейшим изменениям

состава массы и режима обжига. Преимуществом бессвинцовых глазурей является их безвредность.

К глазурям предъявляются следующие общие технические требования:

- определенная температура расплава;
- прочность соединения глазурной пленки с черепком изделия;
- зеркальный ровный разлив глазури по поверхности изделия без пузырей и наколов;
- яркость и сочность цвета;
- устойчивость.

Основой любой глазури, как и большинства стекол, является SiO_2 . Так как кремнезем имеет очень высокую температуру плавления ($1713\text{ }^\circ\text{C}$), в шихту глазури вводят плавни, образующие с кремнеземом легкоплавкие силикаты.

Оксиды металлов неодинаково влияют на температуру плавления глазури. Наиболее тугоплавкими являются Al_2O_3 и SiO_2 . Остальные оксиды по температуре плавления располагаются следующим образом: оксид бария, за ним идут оксид калия, натрия, цинка, кальция, магния, самым легкоплавким, сильно понижающим температуру плавления, является борный ангидрид. Указанные оксиды металлов могут вводиться в виде солей или более сложных соединений – минералов или горных пород.

Комбинируя содержание различных оксидов, можно получить глазури разных температур плавления. Например, составы в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ плавятся при температуре $1000-1060\text{ }^\circ\text{C}$; в системе $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ – при $1000\text{ }^\circ\text{C}$; в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ – при температуре $1160\text{ }^\circ\text{C}$.

Сложные глазури, состоящие из четырех, пяти и более компонентов, плавятся при более низкой температуре, чем простые двух-, трех-компонентные системы.

Наряду с химическим составом на температуру плавления глазури влияет дисперсность исходных веществ: чем мельче величины частичек взятых веществ, тем быстрее протекает реакция друг с другом.

Реакция между силикатами идет также быстрее по сравнению с индивидуальными оксидами. Это особенно следует учитывать при вводе кремнезема, который плохо поддается измельчению. Поэтому введение в шихту легкоплавких глазурей различных горных пород и минералов (нефелина, полевого шпата и др.) ускоряет варку глазури.

Чтобы получить зеркально-ровный разлив глазури по поверхности черепка, надо подобрать состав глазури определенной температуры и вязкости. Повышают вязкость глазури Al_2O_3 , CaO и MgO . Оксид калия по сравнению с оксидом натрия делает глазурь более вязкой.

Прочность соединения пленки глазури с черепком изделия зависит от соотношения их физико-химических свойств: степени кислотности, термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) и эластичности. Так щелочная (основная) глазурь лучше вступает в химическое взаимодействие и образует прочное соединение с черепком, богатым кварцем. Глазурь кислотного характера, наоборот, легко вступает во взаимодействие с основным черепком, слабо кислотным, богатым Al_2O_3 или CaO . Объясняется это тем, что силикаты глазури и черепка, являясь по своей природе сложными солями кремневой кислоты, обладают свойством вступать при определенных условиях в химическую реакцию.

Глазурь должна прочно соединиться с поверхностью черепка, не отскакивать от него и не образовывать «цек» – мелкую сетку трещин на глазури. Прочное соединение глазури с черепком не может быть достигнуто одним прилипанием. Глазурь в момент плавления вступает во взаимодействие с черепком, образуя переходной слой, который и обеспечивает их соединение. Но образования переходного слоя не вполне достаточно для создания прочного соединения между глазурью и черепком. Часто бывает, что глазурь отскакивает или покрывается сетью волосных трещин. Оба дефекта вызваны тем, что ТКЛР глазури не совпадает с ТКЛР черепка.

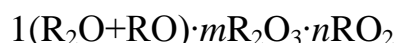
Из опыта известно, что прочное соединение глазури с керамическим черепком может быть достигнуто лишь при условии, что разница в их ТКЛР не превышает 7–10%. Если глазурь имеет значительно больший ТКЛР, чем масса черепка, то при охлаждении она будет сжиматься сильнее черепка, в результате появятся внутренние напряжения, которые могут привести к образованию трещин на глазурном слое, а в случае тонкостенных изделий – к их полному разрушению. Когда ТКЛР глазури значительно ниже, чем черепка, то при охлаждении сжатие глазури отстает от сжатия черепка и глазурь отскакивает.

Наряду с прочностью соединения глазурной пленки с черепком большое значение имеет его устойчивость по отношению к механическим и химическим воздействиям. Большинство бессвинцовых легкоплавких глазурей, богатых содержанием щелочей и борного ангидри-

та, химически неустойчиво и легко выщелачивается от действия влажного воздуха.

3.2. Экспериментальная часть

Составы глазурей. Для сопоставления сложных составов различных глазурей и изучения влияния различных стеклообразующих оксидов на свойства глазурей пользуются специальной формулой (формула Зегера), согласно которой сумму одновалентных оснований R_2O (K_2O , Na_2O , Li_2O и др.) и двухвалентные RO (CaO , MgO и др.) приравнивают к единице. С этой «единицей» и сопоставляется число молекул «нейтральных» оксидов типа R_2O_3 (SiO_2 , TiO_2 , B_2O_3). Следовательно, в левой части формулы приведено количество основных оксидов, в средней – количество «нейтральных» оксидов и в правой части – кислотные оксиды.



где (R_2O+RO) – одно- и двухвалентные основные оксиды;

R_2O_3 – «нейтральные» оксиды;

RO_2 – кислотные оксиды;

m, n – коэффициенты.

Расчет брутто-состава глазури по составу шихты. Дан состав легкоплавкой глазури в масс. %:

кварцевый песок – 3,1;

сода кальцинированная – 21,3;

глина – 6,2; оксид железа – 9,4;

борная кислота – 21,8;

полевого шпат – 5,2.

Химический состав сырьевых материалов представлен в табл. 31

Таблица 31

Химический состав сырьевых материалов

Наименование материала	Содержание оксидов, масс. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	ППП
Кварцевый песок	98,2	0,30	0,70	0,25	0,35	–	–	–	0,2
Полевой шпат	65,04	20,04	0,24	0,8	0,18	3,74	9,38	–	0,21
Сода кальцинированная	–	–	–	0,22	0,35	60,75	–	–	38,68
Борная кислота	–	–	–	–	–	–	–	55,0	45,0
Оксид железа	–	–	≈100	–	–	–	–	–	–
Глина	61,78	20,3	6,4	1,10	1,69	0,82	0,95	–	6,94

Чтобы узнать состав глазури, необходимо химический состав каждого компонента сырья умножить на процентное содержание данного компонента в шихте (табл. 32).

Таблица 32

Количество оксидов, вводимое в шихту глазури с сырьем

Наименование материала	Шихтовой состав, масс. %	Содержание оксидов, масс. %								
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	ППП
Кварцевый песок	36,1	35,45	0,10	0,25	0,09	0,12	–	–	–	0,07
Полевой шпат	5,2	3,38	1,06	0,12	0,04	0,01	0,19	0,48	–	0,01
Сода кальцинированная	21,3	–	–	–	0,04	0,07	12,94	–	–	8,23
Борная кислота	21,8	–	–	–	–	–	–	–	11,99	9,81
Оксид железа	9,4	–	–	9,4	–	–	–	–	–	–
Глина	6,2	3,83	1,26	0,39	0,07	0,10	0,05	0,06	–	0,48
Итого	100	42,66	2,42	10,16	0,24	0,30	13,18	0,54	11,99	18,56

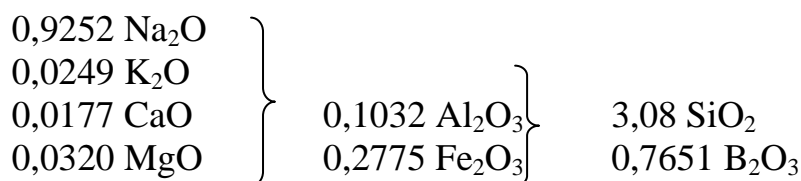
В пересчете на химический состав фритты (ППП – не учитывается) получаем (масс. %):

$$\begin{aligned} \text{SiO}_2 &= 52,38:60,3 = 0,868 \text{ моль;} \\ \text{Al}_2\text{O}_3 &= 2,97:102,2 = 0,029 \text{ моль;} \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 &= 12,47:159,7 = 0,078 \text{ моль;} \\ \text{CaO} &= 0,29:56,1 = 0,005 \text{ моль;} \\ \text{MgO} &= 0,37:40,3 = 0,009 \text{ моль;} \\ \text{Na}_2\text{O} &= 16,18:62,0 = 0,260 \text{ моль;} \\ \text{K}_2\text{O} &= 0,66:94,2 = 0,007 \text{ моль;} \\ \text{B}_2\text{O}_3 &= 14,99:69,6 = 0,215 \text{ моля.} \end{aligned}$$

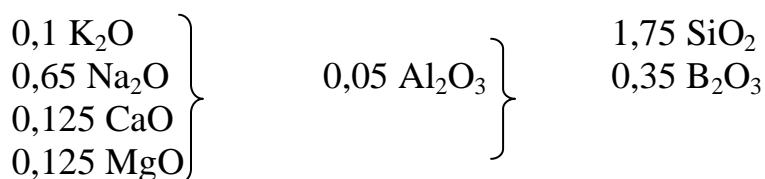
Определяем сумму молей основных оксидов (R₂O+RO) = (0,005+0,009+0,260+0,007) = 0,281 ч, приняв ее за единицу, делим на все количество молей всех оксидов и получим следующий брутто-состав глазури:

$$\begin{aligned} \text{Na}_2\text{O} &= 0,260:0,281 = 0,9252; \\ \text{K}_2\text{O} &= 0,007:0,281 = 0,0249; \\ \text{CaO} &= 0,005:0,281 = 0,0177; \\ \text{MgO} &= 0,009:0,281 = 0,0320; \\ \text{Al}_2\text{O}_3 &= 0,029:0,281 = 0,1032; \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 &= 0,078:0,281 = 0,2775; \\ \text{SiO}_2 &= 0,868:0,281 = 3,08; \end{aligned}$$

$$\text{B}_2\text{O}_3 = 0,215:281 = 0,0,7651;$$



Расчет состава шихты по формуле Зегера. Брутто-состав глазури имеет следующий вид:



Имея брутто-состав глазури, определяем по нему рецепт шихты глазури в соответствующих количествах сырьевых материалов. Для этого умножаем каждую составную часть на ее молекулярную массу и находим массовые части каждого оксида:

$$\begin{aligned} \text{K}_2\text{O} &= 0,1 \cdot 94,2 = 9,42 \text{ мас. ч} = 4,8 \text{ мас. \%} \\ \text{Na}_2\text{O} &= 0,65 \cdot 62 = 40,3 \text{ мас. ч} = 20,5 \text{ мас. \%} \\ \text{CaO} &= 0,125 \cdot 56,1 = 7,013 \text{ мас. ч} = 3,56 \text{ мас. \%} \\ \text{MgO} &= 0,125 \cdot 40,3 = 5,038 \text{ мас. ч} = 2,56 \text{ мас. \%} \\ \text{Al}_2\text{O}_3 &= 0,05 \cdot 102,2 = 5,11 \text{ мас. ч} = 2,60 \text{ мас. \%} \\ \text{SiO}_2 &= 0,75 \cdot 60,3 = 105,325 \text{ мас. ч} = 53,56 \text{ мас. \%} \\ \text{B}_2\text{O}_3 &= 0,35 \cdot 69,8 = 24,43 \text{ мас. ч} = 12,42 \text{ мас. \%} \end{aligned}$$

$$\text{Итого:} \quad 196,636 \text{ мас. ч} = 100 \text{ мас. \%}$$

Химический состав сырьевых материалов представлен в табл. 33.

Таблица 33

Химический состав сырья

Наименование материала	Содержание оксидов, масс. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	B ₂ O ₃	ППП
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Сода кальцинированная	—	—	—	0,22	0,35	60,75	—	—	38,68
Поташ	—	—	—	—	—	—	67,2	—	32,8
Каолин обогащенный	47,0	38,0	1,0	—	—	1,5	1,0	—	12,5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Кварц	99,5	–	–	–	0,3	–	–	–	0,2
Борная кислота	–	–	–	–	–	–	–	55,0	45,0
Мел обогащенный	0,3	0,68	0,16	54,7	0,61	–	–	–	43,55
Магнезия жженая техническая	–	–	–	–	98,6	–	–	–	1,4

Расчет обычно начинают с материала, содержащего несколько оксидов, один из которых является определяющим. Такими материалами являются каолин, мел.

Для введения 2,6 мас. ч. и Al_2O_3 требуется каолина обогащенного

$$\frac{2,6 \cdot 100}{38,0} = 6,84 \text{ мас. ч.}$$

С каолином обогащенным будет введено

$$\text{SiO}_2 \frac{6,84 \cdot 47,0}{100} = 3,21 \text{ мас. ч.}$$

$$\text{Na}_2\text{O} \frac{6,84 \cdot 1,5}{100} = 0,10 \text{ мас. ч.}$$

$$\text{K}_2\text{O} \frac{6,84 \cdot 1,0}{100} = 0,07 \text{ мас. ч.}$$

Для введения оставшегося количества $\text{Na}_2\text{O} = 20,5 - 0,10 = 20,4$ мас. ч. требуется соды кальцинированной

$$\frac{20,4 \cdot 100}{60,75} = 33,58 \text{ мас. ч.}$$

С содой кальцинированной будет введено

$$\text{CaO} \frac{33,58 \cdot 0,22}{100} = 0,07 \text{ мас. ч.}$$

$$\text{MgO} \frac{33,58 \cdot 0,35}{100} = 0,11 \text{ мас. ч.}$$

Для введения оставшегося количества $\text{K}_2\text{O} = 4,8 - 0,07 = 4,73$ мас. ч. требуется поташа

$$\frac{4,73 \cdot 100}{67,2} = 7,03 \text{ мас. ч.}$$

Для введения оставшегося количества $\text{CaO} = 3,56 - 0,07 = 3,49$ мас. % требуется мела обогащенного

$$\frac{3,49 \cdot 100}{54,7} = 6,38 \text{ мас. ч.}$$

С мелом обогащенным будет введено

$$\text{SiO}_2 \frac{6,38 \cdot 0,3}{100} = 0,02 \text{ мас. ч.}$$

$$\text{MgO} \frac{6,38 \cdot 0,61}{100} = 0,04 \text{ мас. ч.}$$

Для введения оставшегося количества $\text{SiO}_2 = 53,56 - (0,02 + 3,21) = 50,33$ мас. ч. требуется кварца

$$\frac{50,33 \cdot 100}{99,5} = 50,58 \text{ мас. ч.}$$

С кварцем будет введено

$$\text{MgO} \frac{50,58 \cdot 0,3}{100} = 0,15 \text{ мас. ч.}$$

Для введения оставшегося количества $\text{MgO} = 2,56 - (0,15 + 0,11) = 2,3$ мас. ч. требуется технической магнезии:

$$\frac{2,3 \cdot 100}{98,6} = 2,33 \text{ мас. ч.}$$

Для введения 12,42 мас. ч. B_2O_3 требуется борной кислоты

$$\frac{12,42 \cdot 100}{55,0} = 22,58 \text{ мас. ч.}$$

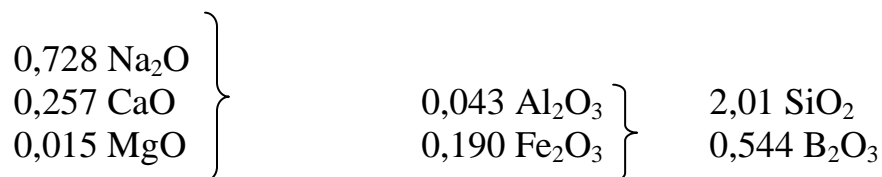
Весовых частей компонентов:

– каолина обогащенного	– 6,84 мас. ч.
– соды кальцинированной	– 33,58 мас. ч.
– поташа	– 7,03 мас. ч.
– мела обогащенного	– 6,38 мас. ч.
– кварца	– 50,58 мас. ч.
– жженой технической магнезии	– 2,33 мас. ч.
– борной кислоты	– 22,58 мас. ч.
Итого:	– 129,32 мас. ч.

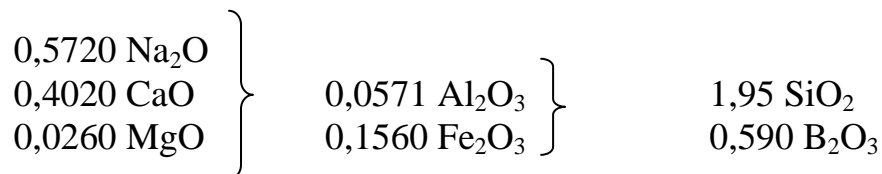
В пересчете на 100% шихтовой состав фритты составит (масс. %): каолин обогащенный – 5,28; сода кальцинированная – 25,97; поташ – 5,43; мел обогащенный – 4,93; кварц – 39,12; магнезия жженая техническая – 1,80; борная кислота – 17,47.

Примерные брутто-составы бессвинцовых глазурей

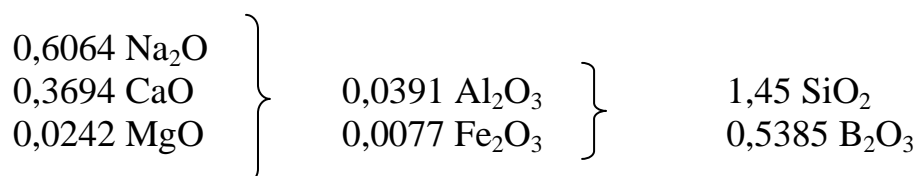
1. Борнощелочная глазурь с температурой плавления 920–940 °С.



2. Борнощелочная глазурь с температурой плавления 940–960 °С.



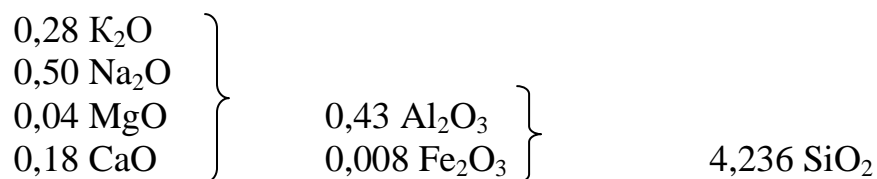
3. Борнощелочная глазурь с температурой плавления 960–980 °С.



4. Борнощелочная глазурь с температурой плавления 1040–1080 °С.



5. Борнощелочная глазурь с температурой плавления 980–1000 °С.



3.3. Экспериментальная часть

Выполнение работы следует начать с расчета состава шихты, исходя из заданной молекулярной формулы глазури. Затем рассчитывают химический состав глазури.

Далее переходят к варке фритты. Компоненты сырьевой шихты взвешивают, тщательно перемешивают и помещают в тигель. Варку производят в лабораторной электрической печи. Для варки агрессивных стекол, содержащих большое количество соединений бора, фтора, фосфора, свинца, бария и щелочных металлов используют тигли с высоким содержанием Al_2O_3 (например корундовые). Подъем температуры до $1000\text{ }^{\circ}C$ ведут со скоростью $250\text{--}300\text{ }^{\circ}C$. Выдержка при $1300\text{ }^{\circ}C$ – 30 минут.

Плавление фритты должно доводиться до прозрачности стекла, т. е. до полного осветления расплава. Качество расплава перед сливом проверяется пробой, взятой на стальной прут (оценка ведется по наличию или отсутствию пузырей в застывшем слое стекла).

Тигли вынимают из лабораторной печи металлическими щипцами с длинными ручками и выливают расплав в сосуд с водой.

Гранулированную мелкую фритту вычерпывают и ссыпают тонким слоем на полотно. Сухую фритту и предусмотренные рецептом пластичные добавки (глину или каолин около 10%) загружают в лабораторную шаровую мельницу для помола. Тонкость помола оценивается по остатку на сите № 0063, который не должен превышать 2–4 масс. %.

Для нанесения глазури на изделие последнее необходимо тщательно очистить от пыли.

Все предварительно обожженные изделия покрываются глазурью только мокрым способом, так как этот способ позволяет наносить глазурь равномерным, любой толщины слоем. Нанесение глазури при помощи пульверизатора наиболее экономно и дает покрытия высокого качества.

Обжиг изделий необходимо вести до определенной для данной глазури температуры (например, $920\text{--}940$ или $960\text{--}980\text{ }^{\circ}C$).

При недостаточной температуре обжига взаимодействие глазури с черепком будет неполным, и, как следствие, – прочность связи глазурной пленки с подложкой будет невысокой. Из-за низкой температуры обжига глазурный слой будет мутным, с массой пузырей и полуматовой неровной поверхностью. При малой адгезии глазури через некоторое время покроется «цеком».

Как только глазурь начинает плавиться (обычно около $760\text{--}800\text{ }^{\circ}C$), необходимо сделать выдержку для окончательного выравнивания температуры по всей рабочей камере печи, после чего продолжать равномерно поднимать температуру до установленного уровня.

Для пористых черепков и невязких глазурей выдержка не должна превышать 30–40 мин, для остальных – 60–80 мин. Так как бессвинцовые глазури имеют большую склонность к кристаллизации, охлаждение после обжига должно вестись быстро.

Литература.

1. Строительная керамика. Справочник / Под. редакцией Е.Л. Рохваргера. – М.: Стройиздат, 1976. – 493 с.
2. Юшкевич М.О., Роговой М.И. Технология керамики. – М.: Стройиздат, 1979. – 350 с.

Контрольные вопросы

1. Способы приготовления глазури.
2. Сырьевые материалы для получения глазури, их влияние на температуру и скорость стеклообразования.
3. Основные требования к глазурям и их характеристика.
4. Пороки глазурного покрытия.

РАЗДЕЛ III

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ СТЕКЛА

Лабораторная работа № 8

ВАРКА СТЕКЛА

Цель работы – ознакомиться с физико-химическими основами процесса стекловарения и получить стекло заданного химического состава.

1.1. Краткие теоретические сведения

Стекловарение – это термический процесс, в результате которого смесь разнородных компонентов образует однородный расплав. Различают пять этапов стекловарения:

- силикатообразование;
- стеклообразование;
- осветление (дегазация);
- гомогенизация (усреднение);
- студка (охлаждение).

Схема процессов силикатообразования зависит от состава стекольной шихты и, в первую очередь, от числа компонентов. Для трехкомпонентной шихты $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ схема может быть представлена в такой последовательности:

- | | |
|-----------------|---|
| 1. выше 380 °С | Образование двойного карбоната $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$ |
| 2. 600–830 °С | Образование силикатов:
$\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaSiO}_3 + 2\text{CO}_2$ |
| 720–800 °С | $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$ |
| 3. 740–800 °С | Образование и плавление эвтектик $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2\text{Na}_2\text{CO}_3$ |
| 4. 813 °С | Плавление двойного карбоната $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2$ |
| 5. 855 °С | Плавление карбоната натрия Na_2CO_3 |
| 6. 898–960 °С | Термическое разложение $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$
$\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$ |
| 7. 1010 °С | Образование силикатов $\text{CaO} + \text{SiO}_2 \rightarrow \text{CaSiO}_3$ |
| 8. выше 1010 °С | Плавление силикатов |

Начальной стадией варки силикатных стекол является протекание химических реакций между входящими в состав стекольной шихты материалами, т. е. силикатообразование. На первом этапе нагревания шихты, еще до вступления в химическое взаимодействие между

собой, компоненты шихты претерпевают ряд физических изменений: из шихты испаряется влага, идут процессы обезвоживания гидратов и термического разложения некоторых солей. В случае использования шихты, приготовленной из обработанных по традиционной технологии сырьевых материалов, взаимодействие между входящими в состав шихты щелочными и щелочеземельными металлами и сульфатными соединениями начинается при температуре около 300 °С. При этом образуются двойные соли и легкоплавкие эвтектики. Далее, по мере повышения температуры, в химическое взаимодействие вступают кварцевый песок и глиноземсодержащие материалы, образующие с солями различные силикаты. Одновременно происходит плавление некоторых солей и легкоплавких эвтектик, в результате чего появляется так называемый первичный расплав. При наличии расплава химическое взаимодействие компонентов шихты значительно ускоряется. Дальнейшее повышение температуры приводит к плавлению силикатов. При температуре порядка 800 °С твердые остатки шихты, не перешедшие в расплав, но пропитанные расплавом образовавшихся силикатов и эвтектик, образуют плотную массу – спек. При нагреве большинства составов промышленных стекол до температуры 1200 °С спекшиеся массы шихты расплавляются, а все процессы силикатообразования полностью завершаются.

Скорость силикатообразования, как и любого химического процесса, зависит от состава шихты, химической активности входящих в ее состав компонентов и, в значительной мере, от температуры нагрева шихты. При увеличении температуры на 100–150 °С скорость силикатообразования возрастает в 1,5–2 раза. Ускорению силикатообразования способствует содержащаяся в шихте влага – гигроскопическая и, особенно, гидратная. Реакции силикатообразования ускоряются или могут протекать с той же интенсивностью, но при более низких температурах, с увеличением степени измельчения материалов шихты, т. е. с ростом удельной поверхности их зерен. Так, с увеличением роста удельного показателя в 5 раз скорость реакций силикатообразования увеличивается в среднем в 2 раза.

В первичном расплаве после завершения силикатообразования, содержатся остатки нерастворившегося избыточного кварцевого песка, не вошедшего в состав образовавшихся на стадии силикатообразования силикатов. При проваре промышленных стекол количество остаточного кварца составляет около 25% от исходного количества кварцевого песка в шихте. Растворение остаточного кварца в первич-

ном расплаве, приводящее к образованию более высокомолекулярных силикатов, с постепенно возрастающим содержанием кремнезема и одновременным взаимным растворением силикатов друг в друге представляет собой стадию стеклообразования. Эта стадия варки протекает существенно медленнее, чем силикатообразование. Время, необходимое для полного завершения стеклообразования при варке промышленных стекол, составляет не менее 50% от общей длительности стекловарения. Это объясняется малой скоростью растворения зерен остаточного кварца в высоковязком силикатном расплаве, так как на поверхности растворяющихся зерен образуется насыщенная кремнеземом пленка высоковязкого расплава, замедляющая диффузионные процессы. Для ускорения процесса растворения необходимо осуществлять на контакте с зерном кварца обмен насыщенного кремнеземом расплава на свежий и отводить продукты реакции. Для снижения вязкости силикатного расплава требуется повышение температуры варки, по крайней мере, на 400 °С, что несколько ускоряет медленное течение процесса стеклообразования в целом, но требует большого расхода тепловой энергии и повышения стойкости огнеупоров. Поэтому наиболее эффективным фактором ускорения стеклообразования являются процессы, приводящие к нарушению пленки вокруг зерен кварца. К ним относятся воздействие потоков движущейся стекломассы, а также перемешивание, бурление или вращения расплава.

Скорость стеклообразования зависит от тех же факторов, что и скорость силикатообразования – состава шихты, реакционной способности зерен кварцевого песка и температуры процесса. Скорость стеклообразования в значительной мере определяется формой и размерами зерен кварца. Зерна угловатой формы растворяются в расплаве быстрее, чем круглые зерна. Максимальная скорость варки наблюдается для достаточно узкого диапазона размера зерен кварца в пределах 0,1–0,4 мм. В кварцевых песках с более широким фракционным составом замедляется растворение не только крупных, но и мелких пылевидных фракций. Это связано с ускоренным насыщением первичного расплава кремнеземом ввиду интенсивного растворения в нем мелких фракций кварцевого песка.

При повышении температуры на каждые 10 °С до уровня 1550 °С ускорение стеклообразования составляет в среднем 5%. В интервале же 1550–1600 °С рост скорости стеклообразования на каждые 10 °С составляет около 10%.

После завершения стеклообразования расплавленная стекломасса пронизана газовыми пузырями различных размеров, непрерывно образующимися и одновременно выделяющимися из расплава. Причем, процессы образования и выделения пузырей из расплава начинаются еще на стадии силикатообразования и продолжают при стеклообразовании. Основным источником газов является стекольная шихта, содержащая при производстве промышленных стекол в среднем 20% по массе химически связанных газов. Большая часть этих газов выделяется в процессе варки в атмосферу печи. Однако часть газов в виде пузырей находится в объеме расплава. Кроме того, к моменту завершения стеклообразования в расплаве сохраняется значительное количество химически связанных газов в составе остаточных карбонатов (до 0,2% по массе) и сульфатов (до 1% по массе). В результате, в одном объеме сваренного стекла содержится до 3–5 объемов связанных газов-поставщиков газовой фазы, потенциально способной образовывать новые пузыри в расплаве. Освобождение расплава от видимых газовых включений (осветление стекломассы) является условно следующей за стеклообразованием стадией варки стекла. Процесс осветления расплава интенсифицируют за счет поддержания температуры расплава на максимально возможном уровне. При этом не только снижается степень пересыщения расплава растворенными газами, но и существенно снижается его вязкость, что облегчает подъем пузырей к поверхности расплава и выход из стекломассы.

Свежесваренный расплав состоит из микроячеек разнородных расплавов, отличающихся друг от друга по составу, и, следовательно, по физическим свойствам, в том числе вязкости и поверхностному натяжению. Каждая из этих микроячеек ограждена от других ячеек собственной поверхностью раздела, формируемой под действием сил поверхностного натяжения. Такая микроячейчатая структура расплава связана с тем, что соотношение составляющих компонентов в каждой ячейке различно, так как сырьевые материалы не вполне однородны по химическому и гранулометрическому составу, а образующиеся в процессе варки химические соединения недостаточно равномерно распределены в объеме расплава. В то же время, интенсивность диффузионных процессов, способных в какой-то мере обеспечить выравнивание микроячеек по химическому составу, в условиях вязкого расплава оказывается недостаточной. Причем, при снижении однородности стекольной шихты размер микроячеек увеличивается, а, растягиваясь в потоках расплава, эти микроячейки могут образовывать гру-

бые «волокна» инородного стекла, называемые свилями, что серьезно снижает качество стекломассы и приводит к образованию пороков стекла. Отсюда – необходимость тщательной гомогенизации расплава с целью получения максимально однородной, пригодной для выработки стекломассы.

Наиболее эффективно стадия гомогенизации расплава происходит в процессе его движения. При этом пограничные пленки различных ячеек растягиваются в тончайшие слои и нити с высокой удельной поверхностью контакта. Это облегчает взаимную диффузию на контакте микроячеек, тем самым уменьшая различие в их химическом составе. Такую гомогенизирующую расплав работу выполняют потоки движущейся стекломассы, как организованные (выработочный поток, перемешивание, барботирование), так и самопроизвольные (естественная конвекция, подъем газовых пузырей к поверхности).

Основным моментом, обеспечивающим получение однородной стекломассы, является применение однородной шихты. Необходимо также строгое соблюдение постоянства соотношения по массе шихты и стеклобоя для повторного переплава, а также равномерное распределение этого стеклобоя в объеме загружаемой в печь шихты.

Заключительной, пятой стадией подготовки осветленной и гомогенизированной стекломассы к выработке является ее охлаждение – стадия студки. В результате постепенного охлаждения стекломасса достигает температуры, обеспечивающей вязкость, необходимую для выработки стеклоизделий. При этом требуется высокая термическая однородность поступающего на выработку потока стекломассы.

В промышленных стекловаренных печах разделение процесса варки стекла на отдельные стадии является условным понятием, так как выделяемые стадии варки протекают в определенной мере одновременно, однако в каждом микрообъеме загружаемой в печь шихты процесс постепенного превращения в стекломассу проходит через все пять стадий варки.

1.2. Экспериментальная часть

Для проведения экспериментальных исследований в настоящей лабораторной работе используют сырьевую стекольную шихту, которая была приготовлена в лабораторной работе № 2 (раздел I). По заданию преподавателя часть шихты подвергается грануляции или брикетированию. Варка стекла осуществляется в лабораторных печах.

Лабораторные печи. Лабораторные печи бывают двух типов – пламенные и электрические. Пламенные печи на жидком или газообразном топливе позволяют получить температуру до 1500–1700 °С. Электрические печи, например криптоловые, позволяют получить температуру до 2000 °С, вакуумные печи с электрическим нагревателем из вольфрама или молибдена – до 2500 °С.

Лабораторные пламенные печи состоят из устройств для подачи топлива, топки, рабочей камеры, вытяжного устройства.

Электрические лабораторные печи состоят из нагревателей, корпуса с тепловой изоляцией, контактных устройств для включения печи в электрическую сеть и устройств для регулирования скорости подъема температуры.

Нагреватели могут быть металлическими, карборундовыми, криптоловыми и угольными.

Металлические нагреватели до 1100–1350 °С делают из проволоки или ленты. В качестве материалов, применяемых для изготовления нагревательных элементов электрических печей, применяют ни-хром (рабочая температура 900–1000 °С), сплав-2 (до 1100 °С) или платину (до 1400 °С). Из сплавов, указанных выше, изготавливают нагревательные элементы, которые служат, главным образом, для муфельных, трубчатых и тигельных электрических печей.

В электрических печах, чаще всего используемых в лабораторной практике, применяют карборундовые нагреватели, которые позволяют достигать температур 1350–1450 °С. В этих печах в качестве нагревателей установлены стержни и трубки, изготовленные из карборунда (силитовые стержни).

Температура от 1500 до 1800 °С может быть получена в молибденовых, 2000–2500 °С – вольфрамовых, 1500–2000 °С криптоновых, 2000–3000 °С – дуговых электрических печах.

Температуру в лабораторных печах контролируют, главным образом термоэлектрическими и оптическими пирометрами.

Термоэлектрические пирометры основаны на измерении электродвижущей силы, возникающей при нагревании спая двух металлов. Величина электродвижущей силы зависит от природы спая и разности температур холодного и нагретого спая. Для определения температур в печи применяют хромель-алюмелевые (до 900 °С) и платино-платинородиевые (до 1400–1450 °С) термопары. Вольфрам-молибденовые термопары позволяют измерять температуры, основаны на фотоэлектрическом эффекте. Измерение температуры этими

приборами сводится к сравнению яркости свечения нагретого тела яркостного эталонного источника излучения, находящегося в самом пиromетре.

Порядок варки стекла. В лабораторных условиях шихту плавят в шамотных тиглях, которые получают в препаративной кафедре. Для варки агрессивных стекол, т. е. стекол, содержащих большое количество оксиды свинца, бария и щелочных металлов, используют тигли с большим содержанием оксида алюминия (корундовые, корундизовые, алундовые). Если необходимо полностью исключить влияние примесей, попадающих в стекло вследствие растворения материалов тиглей при варке стекла, следует применять платиновые тигли.

В тигель насыпают небольшое количество шихты. Лучше если печь и тигель предварительно прогреть до температуры 800–900 °С. Тигель помещают в муфельную (при варке силикатных стекол в силитовую) печь и выдерживают до полного удаления пузырей из расплава стекла. Затем щипцами тигель извлекают из печи (при варке в муфельной печи последняя не выключается, а при варке в печи с силитовыми нагревателями необходимо отключить печь в период извлечения тигля из печи), досыпают новую меньшую порцию шихты и снова тигель помещают в печь. И так до расплавления всей шихты.

Затем тигель с расплавленной стекломассой выдерживается в печи до окончания процесса осветления, т. е. до полного удаления газовых видимых микропузырьков. При возможности для ускорения процессов осветления расплавленной стекломассы тигель переставляют в печь с силитовыми нагревателями, предварительно разогретую до 1200 °С, и выдерживают при этой температуре до завершения процессов осветления стекломассы.

После удаления микропузырьков из расплавленной стекломассы тигель вынимают из печи металлическими щипцами с длинными ручками и выливают часть стекломассы в форму для определения ТКЛР.

Сразу после затвердения стекла образец извлекается из формы и помещается в предварительно разогретую печь до 550–600 °С для отжима. Затем печь выключается, и стеклянный образец отжигается при медленном охлаждении печи. Отжиг можно производить либо в той же печи, в которой производилась плавка стекла, либо в другой.

Вторую часть расплавленной стекломассы выливают в предварительно подогретую плоскую форму. Стекло быстро охлаждается, трескается на кусочки (отжиг этого стекла не производится). Кусочки

этого стекла используют для определения показателя преломления и истинной плотности.

Литература

1. Бобкова Н.М., Дятлова Е.М., Куницкая Т.С. Общая технология силикатов. – Минск: Вышэйшая школа, 1987. – 288 с.
2. Общая технология силикатов / Под общей редакцией А.А. Пащенко. – Киев: Вища школа, 1983. – 408 с.

Контрольные вопросы

1. Схема процесса стеклообразования для трехкомпонентной шихты $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$.
2. Физико-химические основы процесса стекловарения.
3. Основные типы печей для варки стекол.
4. Лабораторные печи для варки стекол.

Лабораторная работа № 9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ И ПЛОТНОСТИ СТЕКЛА

Цель работы – освоить методики определения химической стойкости и плотности стекла.

2.1. Краткие теоретические сведения

Химической стойкостью стекла называют его возможность противостоят разрушающему действию различных химических реактивов. В подавляющем большинстве случаев стекло в процессе службы подвергается действию воды, поэтому воду считают обычно главным агрессивным агентом по отношению к стеклу. На оконное и оптическое стекло действуют влажный воздух и углекислота, на стеклянную посуду и тару, кроме воды, действуют органические и неорганические кислоты и соли. Химическая стойкость стекла зависит главным образом от его химического состава, а также от условий и продолжительности действия реагента. Под влиянием нуклеофильной атаки на поверхности стекла происходит гидратация и гидролиз силикатов.

Химическая стойкость силикатных стекол обусловлена главным образом содержанием в них кремнезема и щелочных оксидов. Кремнезем увеличивает химическую стойкость стекла, а щелочи ее снижают.

Из щелочных силикатов наименее химически стойкие калиевые, а наиболее – литиевые.

Химическая стойкость силикатов двухвалентных металлов значительно выше, чем у щелочных силикатов.

Стекла, полученные из горных пород и содержащие большое количество оксидов кальция, алюминия и железа при малом количестве диоксида кремния, под действием соляной кислоты могут целиком разрушаться. Кипячение таких стекол в течение часа в 2 N растворе HCl приводит почти к полному растворению большинства компонентов. В результате образуется рыхлый, легко рассыпающийся в порошок кремнеземистый остаток.

В настоящее время распространены два основных метода определения химической стойкости стекла.

1. Метод испытания поверхностей свежего излома, при котором выщелачиванию подвергают поверхности, полученные дроблением стекла в порошок до зерен определенного размера.

2. Метод испытания формовых поверхностей, при котором выщелачиванию подвергают поверхности стекла, образованные непосредственно в процессе формирования изделий при их изготовлении.

В качестве реагента при испытании стекла на химическую стойкость чаще всего используют влажный воздух или воду, реже – кислоты, щелочи или специальные реактивы (например, для аптечной посуды).

Количественная характеристика химической стойкости стекла может быть выражена одним из следующих способов:

1. Количеством извлеченных из стекла щелочей, определяемых путем титрования или колориметрирования (такой метод пригоден при обработке стекла водой в пределах стекол одного и того же вида).

2. Общими потерями в массе стекла при обработке его различными реагентами. Потери могут быть определены по массе осадка, получаемого после изменения массы образца стекла после его обработки реагентом.

3. Суммой потерь отдельных компонентов стекла, которую определяют при полном химическом анализе раствора, получаемого после обработки стекла.

Плотность стекол зависит от химического состава и колеблется в широких пределах от 2,2 до 6,5 г/см³ и выше. Кварцевое стекло имеет плотность 2,3 г/см³, обычное листовое оконное стекло – около 2,5 г/см³. Самыми тяжелыми являются стекла, содержащие оксиды

свинца и бария. Так, например, плотность стекла, содержащего 80% PbO, близка к 8 г/см^3 , т. е. примерно равна плотности железа.

Плотность стекла определяют методом гидростатического взвешивания, пикнометрически, а также путем подбора жидкости, равной плотности стекла. Кроме того, плотность стекла можно рассчитывать по его химическому составу, пользуясь правилом аддитивности.

2.2. Экспериментальная часть

Определение химической стойкости стекла. Для проведения испытания используют посуду из кварцевого или химически стойкого стекла. Новую стеклянную посуду предварительно обрабатывают для уменьшения выщелачиваемости. Для этого ее наполняют 10–15% раствором едкого натрия и выдерживают при комнатной температуре в течение 7–10 дней, после чего промывают горячей водой и пропаривают. Затем посуду обрабатывают кипящей дистиллированной водой в условиях, соответствующих условиям ее будущей работы.

Для определения химической стойкости стекла используют бидистиллятор.

Подготовка порошка стекла требует особенного внимания. Около 100 г стекла дробят в фарфоровой ступке и просеивают через два сита с целью получения определенной зерновой фракции. Используют порошок стекла, который прошел сквозь сито № 085 и задержанный на сите № 06, что соответствует размерам зерен стекла 0,60–0,85 мм.

Для получения зерен округлой формы стекло при измельчении целесообразнее растирать в большой ступке кругообразными движениями пестика, при этом зерна стекла как бы окатываются, не подвергаясь значительному раздавливающему усилию. Отстаивать пробу нужно через короткие промежутки времени, в противном случае образуется большое количество пыли. Предварительно пробу отсеивают через сито с большим размером отверстий, например через сито № 2.

Полученный порошок стекла в количестве, примерно в 2 или 3 раза большем, чем это необходимо для испытания, сортируют, удаляя плоские и остроугольные зерна. Для отбора округлых зерен полученный порошок стекла высыпают на деревянную дощечку или кусок фанеры размером 75 x 50 см, которую держат в наклонном положении. При постукивании о верхний край дощечки или фанеры округлые зерна стекла скатываются вниз, а плоские зерна задерживаются. Указанный прием повторяют 2–3 раза.

При окончательной сортировке стеклянного порошка отбирают зерна округлой формы приблизительно одинакового размера при помощи пинцета и лупы.

Затем пробу порошка в количестве 2 г, подготовленного указанным выше способом, промывают в плоскодонной колбе (емкость 250 мл с химически стойкого стекла) жидкостью, не действующей на стекло, например этиловым спиртом, для удаления тонкой пыли. Далее в колбу наливают 100 мл дистиллированной воды, подогретой до 100 °С, соединяют с обратным холодильником и выдерживают в течение 1 ч над кипящей водяной баней. После этого раствор сливают в колбу емкостью 100 мл и титруют его в горячем состоянии 0,01 н раствором HCl в присутствии двух капель раствора метилового красного (0,1 г метилового красного на 100 мл этилового спирта). Определение повторяют трижды.

Результаты испытания выражают в мл 0,01 н раствора HCl, пошедшего на титрование или в мг извлеченной из стекла щелочи (1 мл 0,01 н раствора HCl соответствует 0,31 мг Na₂O).

Для сравнительной оценки химической стойкости промышленных стекол установлена следующая их гидролитическая классификация (табл. 34).

Таблица 34

Гидролитическая классификация стекол

Гидролитический класс стекла	Количество 0,01 HCl, израсходованной на титрование, мл	Количество выщелоченной Na ₂ O, мг
1. Неизменяемые водой стекла	0–0,32	0–0,11
2. Устойчивые стекла	0,32–0,65	0,11–0,20
3. Твердые аппаратные стекла	0,65–2,80	0,20–0,87
4. Мягкие аппаратные стекла	2,80–6,50	0,87–2,0
5. Неудовлетворительные стекла	6,5 и выше	2,0 и выше

Результаты определений записывают в следующей форме

Дата определения	Номер образца	Количество 0,01 НСl, израсходованной на титрование, мл	Количество выщелоченной Na ₂ O, мг	Гидролитический класс стекла

При определении химической стойкости стекла допустимая средняя относительная ошибка составляет от 3 до 6%. Среднюю относительную ошибку определяют по формуле

$$E = \frac{\Delta\Pi_0}{\Pi_0},$$

где Π_0 – среднее арифметическое результатов отдельных измерений;
 $\Delta\Pi_0$ – среднее арифметическое ошибок измерений.

Определение плотности стекла методом гидростатического взвешивания. Этот метод применяют преимущественно в том случае, если по каким-либо причинам нежелательно разрушать образец стекла. Метод основан на законе Архимеда, по которому каждое тело, погруженное в ту или иную жидкость, теряет в своей массе столько, сколько весит вытесненная им жидкость.

При гидростатическом взвешивании стекла обычно применяют дистиллированную воду, а также жидкости, хорошо смачивающие стекла и не реагирующие с ним (ксилол, толуол).

Гидростатические весы представлены на рис. 10

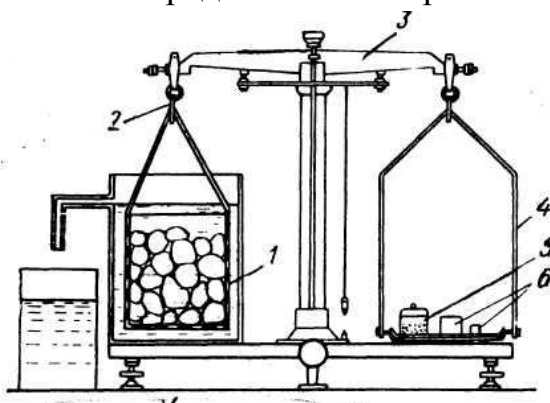


Рис. 10. Гидростатические весы

Кусок стекла объемом 5–6 см³ подвешивают на тонкой металлической проволоке (диаметром 0,1–0,5 мм) на левой чашке весов. На правую чашку весов помещают гири до тех пор, пока не уравниваются чашки весов. Таким образом определяют массу исследуемого образца в воздухе.

Затем тот же образец стекла взвешивают вторично, но уже в воде, для чего образец на той же проволоке опускают в стакан с дистиллированной водой. Образец должен быть полностью погружен в воду, не касаясь дна и стенок сосуда. Температура воды и окружающего воздуха должна быть одинаковой.

Плотность стекла рассчитывают по формуле

$$\rho = \frac{P}{p - p} \rho_{\text{ж}} - \rho_{\text{в}}$$

где ρ – плотность стекла, г/см³;

p – масса образца в воздухе, г;

p_1 – масса образца в жидкости, г;

$\rho_{\text{ж}}$ – плотность жидкости при температуре опыта, г/см³;

$\rho_{\text{в}}$ – плотность воздуха при температуре опыта, г/см³.

Определение плотности пикнометрическим методом. При определении плотности стекла пикнометрическим методом 10–15 г стекла измельчают в агатовой ступке до полного прохождения сквозь сито № 0063. Тонкое измельчение образца стекла исключает влияние на точность определения плотности микропузырей газа, который может быть в стекле. Подготовленный порошок стекла насыпают в бюкс и держат в эксикаторе.

Тщательно вымытый и взвешенный до постоянной массы пикнометр взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г (масса p). Затем в пикнометр насыпают порошок стекла и снова его взвешивают (масса p_1). Чистую массу стекла определяют по разнице ($p_1 - p$).

Далее пикнометр охлаждают на воздухе или в воде. А затем помещают в шкаф аналитических весов, где его выдерживают не меньше часа, чтобы выравнять температуру в шкафу аналитических весов и температуру пикнометра. Для измерения температуры в шкафу должен находиться паромер. После этого пикнометр осторожно доливают ксилолом до метки и взвешивают (масса p_2). Потом пикнометр освобождают от ксилола и стекла, тщательно промывают дистиллирован-

ной водой, высушивают, охлаждают и после накопления ксилола до метки снова взвешивают (масса p_3). Плотность стекла рассчитывается по формуле

$$\rho = \frac{p_1 - p_2 - p_3 + p_4}{p_3 + (p_1 - p_2)} + \rho_{\text{в}},$$

где ρ – плотность стекла;

$\rho_{\text{к}}$ – плотность ксилола при температуре опыта;

$\rho_{\text{в}}$ – плотность воздуха при температуре опыта.

При правильном взвешивании и точном соблюдении указанных выше правил (температура, дисперсность и т. д.) плотность стекла этим методом можно определить с точностью до 0,001 г/см³.

Плотность методом пикнометра определяется, как правило, в двух параллельных пробах и берется среднее значение.

Результаты определения записывают в следующей форме:

Дата определения	Номер образца	Масса пикнометра, p , г	Масса пикнометра со стеклом, p_1 , г	Масса пикнометра со стеклом и ксилолом, p_2 , г	Масса пикнометра с ксилолом, p_3 , г	Плотность стекла, г/см ³

Литература

1. Артамонова М.В., Рабухин А.И., Савельев В.Г. Практикум по общей технологии силикатов. – М.: Стройиздат, 1996. – 280 с.
2. Химическая технология стекла и ситаллов: Учебник для вузов / Под общей редакцией Н.М. Павлушкина. – М.: Стройиздат, 1983. – 432 с.

Контрольные вопросы

1. Факторы, обуславливающие химическую стойкость стекол.
2. Деление стекол на гидrolитические классы.
3. Методы определения плотности стекол.

Лабораторная работа № 10

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕНОСТЕКЛА И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Цель работы – приготовление шихты заданного состава, получение пеностекла и изучение его физико-механических свойств.

3.1. Краткие теоретические сведения

Пеностеклом называется тепло-, звукоизоляционный строительный материал с истинной пористостью более 50%, получаемый спеканием смеси стекольного порошка с газообразователями.

Главная задача процесса изготовления пеностекла заключается в получении материала, равномерно пронизанного порами одинакового диаметра. Основным способом производства пеностекла, обеспечивающим выполнение этой задачи, является так называемый порошковый способ. По этому способу тщательно перемешанную шихту, состоящую из 95–99 мас. ч. стекольного порошка и 1–5 мас. ч. газообразователя (вещества, разлагающегося при нагревании смеси с выделением газовой фазы), нагревают до температуры, обеспечивающей размягчение стекла и разложение газообразователя. Как правило, температура разложения газообразователя должна быть на 150–200 °С выше температуры размягчения стекла с тем, чтобы в момент выделения газа стекло находилось в пиропластическом состоянии и имело определенную вязкость, что обеспечивает вспучивание стекломассы и получение материала с равномерно-пористой структурой. Порошковый способ дает возможность получать пеностекло с различной структурой и свойствами в зависимости от зернового состава порошков, вида и количества газообразователя, температуры и продолжительности процесса спекания.

Для изготовления пеностекла применяют мелкозернистый порошок стекла. Чем меньше размер зерен спекаемого материала, тем равномерней структура пеностекла. Практически применяют порошок стекла, тонкость помола которого соответствует полному прохождению через сито с сеткой № 0125–008. Повышение до известного предела содержания газообразователя в шихте, а следовательно, увеличение количества газовой фазы при нагреве материала, приводит к снижению объемной массы пеностекла. Однако при этом, как правило, повышается диаметр пор. При введении газообразователя в количест-

ве более 3–5% получается пеностекло с неравномерной крупнопористой структурой из-за высоких давлений, развиваемых газовой фазой при нагревании.

Пеностекольную массу спекают чаще всего при температуре 700–900 °С. Чем выше температура спекания, тем меньше объемная масса материала. Объемная масса пеностекла при одной и той же температуре изменяется также в зависимости от продолжительности спекания: чем длительнее процесс (чем в большей мере разложился газообразователь), тем меньше объемная масса пеностекла.

Для получения пеностекла могут использоваться стекла различного химического состава, в частности: обычное листовое стекло, мало- и бесщелочные стекла, боросиликатные и высокоглиноземистые стекла, стекла из легкоплавких глин и некоторых горных пород (трехиты, нефелины и др.). В качестве газообразователей применяются чаще всего кокс и антрацит, реже известняк, мрамор, карбид кальция, карбид кремния, пиролюзит и др. В зависимости от химического состава применяемых газообразователей в газовой фазе могут содержаться углекислый газ, оксид углерода, кислород, азот, пары воды и др. Следует подчеркнуть, что процесс газообразования не ограничивается простым разложением газообразователя, а является сложным физико-химическим процессом, включающим в себя также химическое взаимодействие газообразователя со стекломассой.

В производственных условиях пеностекло может быть изготовлено из специально сваренной и гранулированной стекломассы или из боя стекла. При производстве пеностекла из стекольного боя из технологической схемы производства исключаются подготовка шихты и стекловарение. В этом случае технологический процесс производства начинается с дробления боя стекла и последующего его помола в шаровой мельнице (с керамическими или кремневыми футеровкой и мелющими телами) совместно с газообразователем, что обеспечивает достаточную степень смешивания и гомогенности шихты. Газообразователи вводят обычно в следующем количестве (в % от массы шихты): кокс или антрацит – 1–2,5; известняк или мрамор – 0,5–1; карбид кремния – 1–3; пиролюзит – 2–4.

Приготовленная шихта загружается в формы из жароупорной стали, стенки которых предварительно покрываются защитной обмазкой из меловой пасты, предотвращающей прилипание стекломассы к металлу. Формы с шихтой загружаются в печь, где при температуре 700–900 °С (для большинства промышленных стекломасс) происходит

спекание пеностекла. Продолжительность спекания при максимальной температуре обычно не превышает 1,5–2 ч. После спекания производят отжиг и охлаждение извлеченного из формы пеностекла. Спекание пеностекла может производиться и без применения отдельных форм на непрерывной желобчатой ленте, ограничивающей спекаемое изделие снизу и с боков. По окончании процесса спекания пеностекло в виде непрерывной ленты направляется из печи спекания в печь отжига и после охлаждения разрезается на отдельные блоки.

Пеностекло по своим свойствам является высокоэффективным изоляционно-строительным материалом. От других теплоизоляционных материалов оно отличается высокой механической прочностью, влаго-, паро- и газонепроницаемостью, негорючестью, морозостойкостью и долговечностью. Несмотря на большую прочность, пеностекло легко поддается механической обработке: его можно пилить, сверлить, обтачивать, вбивать в него гвозди. Пеностекло, вырабатываемое на заводе, имеет истинную пористость порядка 85–90% и размеры пор от 0,1 до 3,5 мм (в лабораторных условиях получено пеностекло с порами диаметром 1–5 мк). Характер пор зависит от состава исходных материалов и технологического режима получения пеностекла. Например, кокс, как правило, позволяет получать пеностекло с замкнутыми порами; известняк и мрамор – с сообщающимися. Используя пирролизит, можно получать пеностекло с частично сообщающимися порами. Увеличение продолжительности спекания при прочих равных условиях способствует увеличению количества сообщающихся пор.

Равномерная мелкопористая структура пеностекла обуславливает сравнительно низкую объемную массу, высокую механическую прочность и, что особенно важно, малую теплопроводность, так как передача тепла конвекцией в порах становится менее интенсивной по мере уменьшения их диаметра. Объемная масса пеностекла составляет 0,2–0,5 г/см³. Предел прочности при сжатии пеностекла зависит от его объемной массы и может колебаться от 0,8–15 МПа, например, при объемной массе 0,25–0,40 г/см³ предел прочности пеностекла при сжатии составляет 2,8–5,8 МПа, что значительно выше обычных теплоизоляционных материалов.

Пеностекло с сообщающимися порами является хорошим звукопоглощающим материалом: его коэффициент звукопоглощения значительно выше, чем у акустической штукатурки, причем он не изменяется в широком диапазоне частот от 250 до 4000 Гц. Будучи материалом негигроскопичным и механически прочным, пеностекло об-

ладает хорошей морозостойкостью и успешно противостоит попеременному замораживанию и оттаиванию.

Пеностекло находит широкое применение в различных отраслях промышленности. В основном оно используется в качестве теплоизоляционного материала для утепления стен, полов, кровли, межэтажных перекрытий, для тепловой изоляции холодильников, рефрижераторов, изоляции тепловых агрегатов, где температура не превышает 300 °С. Пеностекло может использоваться и как конструкционный материал для сооружения облегченных перегородок, строительства малоэтажных зданий в районах Севера. В качестве звукоизоляционного материала его можно использовать для звукоизоляции концертных залов, радиостудий. Пеностекло плавает в воде, поэтому его можно применять в качестве заменителя пробки при сооружении понтонов, лодок и других плавающих средств. Пеностекло с сообщающимися порами является фильтрующим материалом и может применяться как кислото- и щелочестойкий фильтр в химической промышленности.

3.2. Экспериментальная часть

Получение пеностекла. Перед составлением шихты необходимо подготовить для работы форму, в которой будет производиться спекание пеностекла. Внутренние стенки формы обмазывают слоем меловой пасты (тонкий порошок мела с водой), после чего форму ставят в сушильный шкаф для подсушки обмазки. Меловая паста наносится на стенки тигля для предотвращения прилипания стекла в процессе спекания.

Стекло и газообразователь измельчают по отдельности в ступке до тонкости, соответствующей полному прохождению порошка через сито с сеткой № 0125. Затем к трем порциям стеклянного порошка добавляют в различных количествах газообразователь (вид газообразователя, а также его дозировки задаются предварительно преподавателем) и, кроме того, некоторые количества красителя (порошок оксидов Fe, Cr, Co и т. д.) для окрашивания образцов стекла и с целью их маркировки. Смеси тщательно перемешивают. Следует обратить внимание на необходимость весьма тщательной гомогенизации шихты, так как только в этом случае обеспечивается получение качественного равномерно-пористого материала. Смешивание производится следующим образом: сначала компоненты шихты перемешивают пестиком в фарфоровой ступке в течение 15 мин, затем смесь высыпают на сито с сеткой № 0125 и, растирая на сите жесткой кисточкой, без ос-

татка просеивают через него в ступку, затем смесь вновь растирают в течение 15 мин пестиком и опять таким же образом просеивают через сито. Описанную операцию повторяют три раза.

Приготовленную шихту засыпают в форму (не более чем на половину ее высоты) с подсушенной меловой обмазкой и ставят в печь для спекания (температура и продолжительность спекания задаются преподавателем в зависимости от состава шихты). По окончании процесса спекания форму с пеностеклом из печи извлекают и охлаждают до комнатной температуры на воздухе.

Определение объемной плотности пеностекла. Для определения объемной плотности из каждого пеностекла с различной дозировкой газообразователя ножовкой выпиливают образцы-кубики с длиной ребра примерно 1 см. Грани кубиков подшлифовывают на шлифовальном круге до получения, по возможности, плоскопараллельных поверхностей, после чего образцы-кубики очищают жесткой щеткой от пыли. Образцы не должны иметь сколов, раковин, отбитых углов и ребер.

Объем полученных образцов вычисляют на основании измерения размеров кубиков. Измерения производят штангенциркулем с точностью до 0,01 см в следующей последовательности. Сначала измеряют длины четырех ребер одной какой-либо грани, затем длины четырех ребер противоположной грани (грани основания) и берут среднее арифметическое из восьми указанных измерений – величина 1 см. Затем измеряют величины четырех ребер (ребра высоты) между гранями основания и берут среднее арифметическое из этих четырех замеров – величина h , см. Объем образца V , см³ будет равен произведению этих величин.

После вычисления объема образцы взвешивают на технических весах с точностью до 0,01 г – величина g (г). Объемная плотность пеностекла определяется по формуле

$$\gamma = \frac{g}{V} = \frac{g}{l^2 h},$$

где γ – объемная плотность, г/см³;

g – масса образца, г;

V – объем образца, см³;

l – средняя длина ребра грани основания, см;

h – средняя длина ребра высоты, см.

На основании полученных измерений трех образцов с различной дозировкой газообразователя строят график зависимости объемной массы образцов от количества газообразователя.

Определение прочности при сжатии. Прочность при сжатии обычно определяют при помощи гидравлического пресса. Образцами для измерения служат кубики (10 x 10 x 10 мм) из полученного пеностекла. Они должны иметь правильные, без следов разрушения, поверхности. Усилие на образец должно быть распределено равномерно по всей поверхности, к которой прикладывают нагрузку.

Величину прочности при сжатии рассчитывают по формуле

$$R = \frac{P}{S},$$

где R – предел прочности при сжатии, Н/мм²;

P – сила, Н;

S – площадь, мм²

Литература

1. Бобкова Н.М., Дятлова Е.М., Куницкая Т.С. Общая технология силикатов. – Минск: Вышэйшая школа, 1987. – 288 с.

2. Общая технология силикатов / Под общей редакцией А.А. Пащенко– Киев: Вища школа, 1983. – 408 с.

Контрольные вопросы

1. Основные сырьевые материалы, применяемые для получения пеностекла.
2. Способы производства пеностекла.
3. Физико-химические основы формирования пористой структуры силикатных материалов.

РАЗДЕЛ IV

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ

Лабораторная работа № 11

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЙ СВОЙСТВ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ

Цель работы – освоить стандартные методы испытания гипсовых вяжущих и приобрести навыки проведения эксперимента с вяжущими веществами, уметь использовать стандартные методики для определения их строительно-технических свойств.

Задание 1.1. Определение строительно-технических свойств низкообжиговых гипсовых вяжущих

1.1.1. Краткие теоретические сведения

Низкообжиговые гипсовые вяжущие являются воздушными вяжущими, которые получают путем термической обработки гипсового сырья до полугидрата сульфата кальция при температуре 120–160 °С, либо обработкой паром при 0,13–0,7 МПа и используют для изготовления гипсовых строительных изделий всех видов, проведения штукатурных работ, изготовления форм и моделей в фарфоро-фаянсовой, керамической промышленности, в машиностроении, а также для медицинских целей.

Для производства гипсовых вяжущих в качестве основного сырья применяют природный гипсовый камень $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Реже используется безводный гипс – ангидрит, а также гипсодержащие отходы химической промышленности: фосфогипс (образуется при производстве экстракционной фосфорной кислоты в результате серно-кислотной переработки апатитов и фосфоритов), борогипс (образуется при переработке борсодержащего сырья), цитрогипс (отход производства уксусной кислоты), сульфогипс (продукт, образующийся при очистке серосодержащих газов ТЭЦ).

Согласно ГОСТ 125–79 в зависимости от предела прочности на сжатие различают 10 марок гипсового вяжущего. Минимальный предел прочности каждой марки вяжущего должен соответствовать значениям, приведенным в табл. 35.

Таблица 35

Минимальные пределы прочности марок гипсового вяжущего

Марка вяжущего	Предел прочности образцов-балочек 40 x 40 x 160 мм в возрасте 2 часов, МПа, не менее	
Г-2	2	1,2
Г-3	3	1,8
Г-4	4	2,0
Г-5	5	2,5
Г-6	6	3,0
Г-7	7	3,5
Г-10	10	4,5
Г-13	13	5,5
Г-16	16	6,0
Г-19	19	6,5
Г-22	22	7,0
Г-25	25	8,0

В зависимости от условий тепловой обработки минералогический состав гипсового вяжущего представлен α - или β -полугидратом сульфата кальция, что в основном, и определяет его водопотребность и свойства.

В зависимости от сроков схватывания различают быстротвердеющие, нормальнотвердеющие и медленнотвердеющие гипсовые вяжущие (табл. 36.).

Таблица 36

Сроки схватывания низкообжиговых гипсовых вяжущих

Вид вяжущего	Индекс сроков твердения	Сроки схватывания, мин.	
		начало, не ранее	конец, не позднее
Быстротвердеющий	А	2	15
Нормальнотвердеющий	Б	6	30
Медленнотвердеющий	В	20	не нормируется

В зависимости от степени помола низкообжиговые гипсовые вяжущие подразделяют на грубого, среднего и тонкого помола (табл. 37).

Таблица 37

Тонкость помола гипсовых вяжущих

Вид вяжущего	Индекс степени помола	Максимальный остаток на сите № 02, % не более
Грубого помола	I	23
Среднего помола	II	14
Тонкого помола	III	2

Вяжущие высшей категории качества должны удовлетворять дополнительным требованиям, указанным в табл. 38.

Таблица 38

Области использования гипсовых вяжущих

Наименование показателей	Вяжущие для изготовления строительных изделий	Вяжущие для фарфоро-фаянсовой и керамической промышленности
Марки вяжущего, не ниже	Г-5	Г-10
Максимальный остаток на сите № 02, % не более	12	0,5
Примеси, нерастворимые в соляной кислоте, %, не более	—	0,5

Пример условного обозначения гипсового вяжущего с прочностью 6,3 МПа (63 кгс/см²) со сроками схватывания: начало – 4 мин, конец – 8 мин. и остатком на сите № 02 – 8%, т.е. вяжущего марки Г-6, быстротвердеющего, среднего помола: Г-6 А I.

В зависимости от вида и марки низкообжигового гипсового вяжущего рекомендуются следующие области его применения: изготовление гипсовых строительных изделий всех видов (Г-2÷Г-7, всех сро-

ков твердения и степеней помола); изготовление тонкостенных строительных изделий и декоративных деталей (Г–2÷Г–7), тонкого и среднего помола, быстрого и нормального твердения); производство штукатурных работ, заделка швов и на специальные цели (Г–2÷Г–23, нормального и медленного твердения, среднего и тонкого помола); изготовление форм и моделей в фарфорово-фаянсовой, керамической, машиностроительной и других отраслях промышленности, а также медицине (Г–5÷Г–25, тонкого помола с нормальными сроками твердения); для медицинских целей (Г–2÷Г–7, быстрого и нормального твердения, среднего и тонкого помола).

1.2.2. Экспериментальная часть

В процессе выполнения лабораторной работы студенты определяют: тонкость помола; нормальную плотность гипсового теста; сроки схватывания; предел прочности при сжатии и изгибе; конец кристаллизации гипса; содержание гидратной воды; водопоглощение.

Определение тонкости помола. Сущность метода заключается в определении массы гипсового вяжущего, оставшегося при просеивании на сите с ячейками размером в свету 0,2 мм (сито № 0,2).

Пробу гипсового вяжущего массой 50 г, взвешенную с погрешностью не более 0,1 г и предварительно высушенную в сушильном шкафу в течение 1 ч при температуре 50 ± 5 °С, высыпают на сито и производят просеивание вручную или на механической установке. Просеивание считают законченным, если сквозь сито в течение 1 мин проходит не более 0,05 г гипса.

При просеивании остаток на сите взвешивают и тонкость помола определяют с погрешностью не более 0,1%, как отношение массы гипса, что остался на сите, к массе первоначальной пробы. Тонкость помола принимают как среднее арифметическое результатов двух испытаний. Результаты определений заносятся в табл. 39.

Таблица 39

Определение тонкости помола

Остаток на сите	Определение				Среднее	
	г	%	г	%	г	%
№ 02						

Определение нормальной густоты гипсового теста. Гипсовым тестом принято называть однородную массу, которая получается в результате смешения тонкомолотого гипса с водой. Нормальная густота гипсового теста (его стандартная консистенция) характеризуется диаметром расплыва, вытекающего из цилиндра при его поднятии. Она выражается в процентах как отношение массы воды, необходимой для получения гипсовой смеси стандартной консистенции, к массе гипсового вяжущего. Для определения нормальной густоты необходимы: весы технические, чашка, ручная мешалка для приготовления теста, мерный цилиндр, цилиндр из нержавеющей металла с полированной внутренней поверхностью диаметром 50 мм и высотой 100 мм, стекло диаметром более 240 мм. На стекло наносят ряд окружностей диаметром 150–220 мм через каждые 10 мм и окружности диаметром от 170 до 190 мм - через 5 мм. В чистую чашку, предварительно протертую влажной тканью, вливают 150 мл воды. Затем в воду в течение 2–5 с всыпают 300 г гипсового вяжущего. Массу перемешивают ручной мешалкой в течение 30 с, отсчитывая время от начала всыпания гипсового вяжущего в воду. По окончании перемешивания цилиндр, установленный в центре стекла, заполняют гипсовым тестом, излишки которого срезают линейкой. Цилиндр и стекло предварительно протирают влажной тканью. Через 45 с, считая от начала засыпания гипсового вяжущего в воду, или через 15 с после окончания перемешивания цилиндр очень быстро поднимают вертикально на высоту 15–20 см и отводят в сторону. Диаметр расплыва измеряют непосредственно после поднятия цилиндра в двух перпендикулярных направлениях с погрешностью не более 5 мм и вычисляют среднее арифметическое значение. Если диаметр расплыва теста не соответствует 180 ± 5 мм, испытания повторяют с измененной массой воды.

Таблица 40

Определение нормальной густоты гипсового теста

Исходные данные с показателями	Опыты				
	1	2	3	4	5
Навеска гипса, г					
Количество воды, г					
Вид добавки, %					
Количество добавки, %*					
Диаметр расплыва, мм					
Нормальная густота, %					

*Количество добавки берется в процентах по отношению к навеске гипса

С помощью этого метода определяют влияние добавок на стандартную консистенцию гипсового теста. Полученные результаты записываются в табл. 40.

$$\text{Нормальная густота, \%} = \frac{B (\text{количество воды, г})}{G (\text{количество, г})} \cdot 100\% .$$

Определение сроков схватывания гипсового теста.

Схватывание – начальная стадия твердения, в результате которой пластичная масса затворенного водой вяжущего превращается в твердое тело.

Начало схватывания – первый момент твердения, в течение которого тесто, изготовленное из вяжущего, теряет пластичность, постепенно загустевает.

Конец схватывания – момент твердения, когда схватывающаяся масса окончательно теряет пластичность и постепенно превращается в твердое тело, не имеющее еще заметной прочности.

Для определения сроков схватывания используют гипсовое тесто стандартной консистенции. Сущность метода состоит в определении времени от начала контакта гипсового вяжущего с водой до начала и конца схватывания теста.

Для определения сроков схватывания используются: секундомер, коническое кольцо (рис. 11б), прибор Вика (рис. 11а), с массой подвижной части 300 ± 2 г, игла к прибору Вика (рис. 11в) и полированная пластинка.

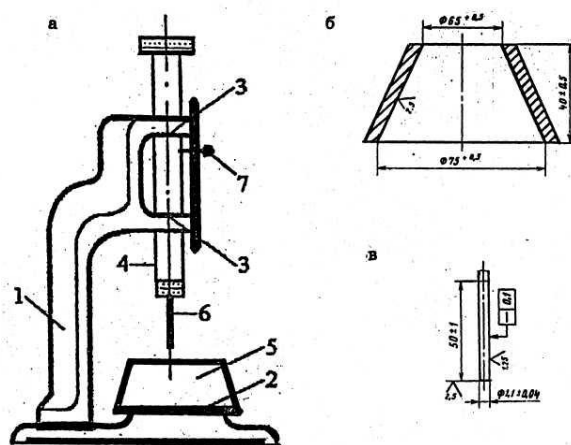


Рис. 11. Прибор Вика (а), коническое кольцо (б) и игла (в) для определения сроков схватывания

Проведение испытания. Перед началом испытания проверяют, свободно ли опускается стержень прибора Вика, а также нулевое положение подвижной части. Кольцо, предварительно смазанное минеральным маслом и установленное на полированную пластинку, заполняют тестом. Для приготовления гипсового теста берут 200 г гипса и необходимое количество воды, для того чтобы получить раствор стандартной консистенции. Для удаления попавшего в тесто воздуха кольцо с пластиной 4–5 раз встряхивают путем поднятия и опускания одной из сторон пластинки примерно на 10 мм. После этого излишки теста срезают линейкой и заполненное кольцо на пластине устанавливают на основание прибора Вика. Конец иглы подводят до соприкосновения с поверхностью гипсового теста и свободно опускают в кольцо с тестом. Погружение производят один раз каждые 30 с, вытирая иглу перед каждым новым погружением и опуская ее в новое место. При этом выделяют три момента: 1) начало контакта вяжущего с водой – τ_1 ; 2) время, когда игла начинает не доходить до дна на 1 мм – τ_2 ; 3) время, когда игла опускается в тесто на глубину не более 1 мм – τ_3 . Соответственно, промежуток времени ($\tau_2 - \tau_1$), мин, называют началом, а ($\tau_3 - \tau_1$) – концом схватывания.

При необходимости определяют сроки схватывания гипсового теста с добавками. Результаты испытания записывают в табл. 41.

Таблица 41

Определение сроков схватывания

Вид и количество добавки, %	В/Г, %	Время, мин или с			Сроки схватывания, мин или с
		замешивание	начало схватывания	конец схватывания	

Определение предела прочности при изгибе и сжатии. Сущность метода заключается в определении минимальных нагрузок, разрушающих образец.

Для проведения испытаний применяют: чашку, ручную мешалку, мерный цилиндр вместимостью 0,5 л, форму для образцов-балочек 40 x 40 x 160 (ГОСТ 310.4-81), (рис. 12), приспособление для определения прочности образцов при сжатии с предельной нагрузкой до 20 т.

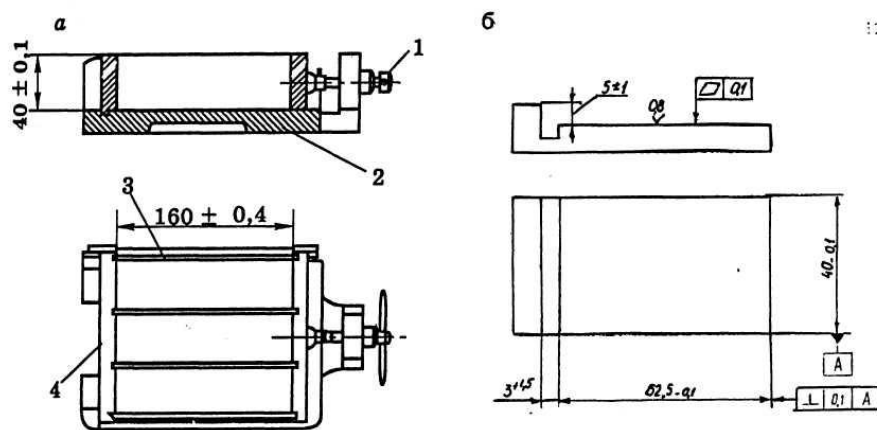


Рис. 12. Форма для изготовления образцов балочек (а),
пластинка для определения прочности при сжатии (б)

Проведение испытания. Для изготовления образцов берут пробу гипсового вяжущего массой 1 кг и в течение 5–20 с засыпают в чашку с водой, взятой в количестве, необходимом для получения теста нормальной густоты. Затем смесь интенсивно перемешивают ручной мешалкой в течение 60 с до получения однородного теста, которым заливают форму, смазанную предварительно минеральным маслом. Отсеки формы наполняют одновременно. Для удаления вовлеченного воздуха после заливки форму встряхивают 5 раз. Излишки гипсового теста снимают линейкой. Через 15 ± 5 мин после конца схватывания образцы извлекают из формы, маркируют и хранят в помещении для испытаний. Испытания проводят через 2 ч после контакта гипсового вяжущего с водой.

Образцы сначала испытывают на изгиб. Образец устанавливается на опоры таким образом, чтобы те грани его, которые были горизонтальными при изготовлении, находились в вертикальном положении. Предел прочности при изгибе вычисляют как среднее арифметическое результатов трех испытаний.

Полученные после испытания на изгиб шесть половинок балочек помещают между пластинками таким образом, чтобы боковые грани, которые при изготовлении прилегали к продольным стенкам форм, находились на плоскостях пластин, а упоры пластин плотно прилегали к торцевой гладкой стенке образца (рис. 13). Образец вместе с пластинками подвергают сжатию на прессе. Время от начала равномерного погружения образца до его разрушения должно составлять от 5 до 30 с. Средняя скорость нарастания нагрузки при испытании должна быть $1,0 \pm 0,5$ МПа в секунду.

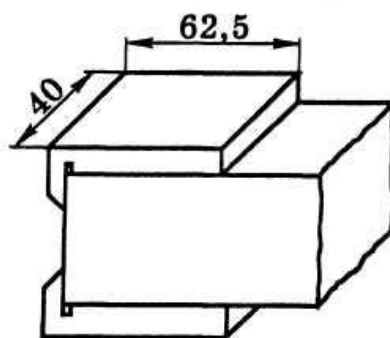


Рис. 13. Схема расположения образца между металлическими нажимными пластинками во время определения прочности при сжатии

Предел прочности при сжатии одного образца определяют как частное от деления величины разрушающей нагрузки на рабочую площадь пластин – 25 см^2 . Предел прочности при сжатии вычисляют как среднее арифметическое результатов шести испытаний без наибольшего и наименьшего результатов. Результаты испытаний заносятся в табл. 42.

Таблица 42

Определение предела прочности при изгибе и сжатии

Номер образца	Вид и количество добавки	В/Г, %	Прочность	
			при изгибе, МПа	при сжатии, МПа

Определение содержания гидратной воды. Массу навески гипса около 1г помещают в прокаленный взвешенный фарфоровый тигель и нагревают в муфельной печи до $400 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч. Прокаливание повторяют до получения постоянной массы. Тигель с навеской охлаждают в герметически закрытом эксикаторе и взвешивают. Содержание гидратной воды ($W_{\text{H}_2\text{O}}$) в процентах вычисляют по формуле

$$W = \frac{G_1}{G} \cdot 100,$$

где G_1 – разность в массе тигля с навеской до и после прокаливания, г;
 G – масса навески гипса, г.

Определение водопоглощения гипса. Аппаратура: сушильный шкаф, весы с погрешностью взвешивания не более 0,01 г.

Проведение испытания. Водопоглощение гипса определяют на трех образцах (половинках балочек), предварительно высушенных до постоянной массы при температуре 45–55 °С. Образцы взвешивают, помещают в горизонтальном положении в ванну и заливают до половины водой. Через 2 ч их заливают водой полностью и выдерживают еще 2 ч. После этого образцы извлекают из воды, обтирают влажной тканью и взвешивают.

Водопоглощение гипса (W) в процентах определяют по формуле

$$W = \frac{G_1 - G}{G},$$

где G – первоначальная масса образца;

G_1 – масса образца после насыщения водой.

Величину водопоглощения определяют как среднее арифметическое трех измерений.

Определение водостойкости гипса. Водостойкость гипса определяют путем погружения образцов в воду после односуточного твердения на воздухе или после высушивания до постоянного веса. Сроки выдерживания образцов в воде – 24 ч, 7 и 28 сут. Обычно водостойкость выражают коэффициентом водостойкости, представляющим собой отношение прочности образцов после выдерживания в воде к прочности до погружения в воду. Если коэффициент водостойкости меньше 0,75, то такой материал считается неводостойким.

Обработка результатов и составление отчета. После окончания работы необходимо на основании полученных результатов сделать выводы по работе: определить марку исследуемого гипса и области его возможного применения. Все полученные в ходе выполнения работы результаты необходимо свести в таблицы, а при указании преподавателя дополнительно построить графики зависимости свойств гипса от влияния добавок.

Литература.

1. Общая технология силикатов / Под общ. ред. А.А. Пашенко. – Киев: Вища школа, 1983. – 408 с.
2. ГОСТ 23789-79. Вяжущие гипсовые. Методы испытаний.
3. ГОСТ 125-79. Вяжущие гипсовые. Технические условия.
4. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1973. – С. 200–211.

Контрольные вопросы

1. Классификация гипсовых вяжущих веществ
2. Свойства гипсовых вяжущих.
3. Технологические схемы производства низкообжиговых гипсовых вяжущих.
4. Получение гипсовых вяжущих из фосфогипса. Способы подготовки фосфогипса для технологического процесса.
5. Строительные материалы на основе гипсовых вяжущих.

Задание 1.2. Получение высокопрочного гипса и определение его строительно-технических свойств

1.2.1 Краткие теоретические сведения

В зависимости от условий дегидратации гипсосодержащего сырья образуются различные модификации, отличающиеся друг от друга удельным весом, формой и размерами кристаллов, теплотой гидратации, теплоёмкостью и др. (рис. 13).

Две модификации: α -CaSO₄·0,5H₂O и β -CaSO₄·0,5 H₂O характерны для полуводного гипса

β -CaSO₄·2H₂O получают в обжиговых барабанах и в аппаратах для совмещенного обжига и помола, т. е. это установки, сообщающиеся с наружной атмосферой. Средой, соприкасающейся с обжигаемым материалом, в этих аппаратах является воздух или продукты сгорания топлива с небольшой относительной влажностью. Поэтому в процессе дегидратации кристаллизационная вода выделяется в виде пара, что разрыхляет кристаллическую решетку, вызывает диспергирование частиц вследствие образования пор как между отдельными кристаллами, так и внутри их.

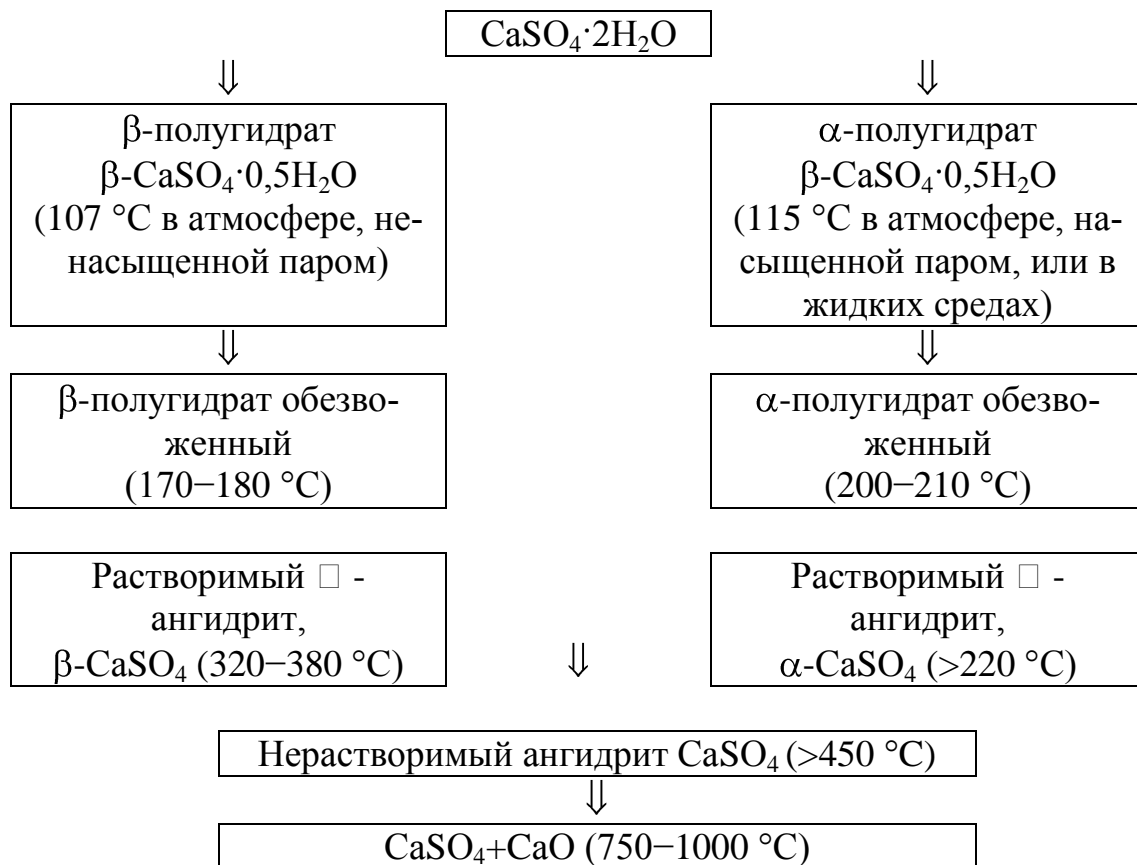


Рис. 14. Схема модификационных и химических превращений гипса

Таким образом, основной фазой получаемого вяжущего является β -полугидрат, обладающий тонкой, почти аморфной структурой, большой водопотребностью (50–70%) и невысокой механической прочностью в отливках. В варочных котлах могут создаваться также условия для выделения воды в капельножидком состоянии. В результате в строительном гипсе, полученном в варочных котлах, кроме β -полугидрата содержится и некоторое количество и α -полугидрата.

Если вода из кристаллов $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ удаляется в капельножидком состоянии, т. е. процесс происходит в замкнутом пространстве (автоклаве) или при кипячении в растворе некоторых солей и кислот (NaCl , MgSO_4 , HNO_3), то образуется α -полугидрат. При этом разрушения решетки и разрушения кристаллов двуводного гипса не происходит и последние замещаются плотно упакованными призматическими кристаллами α -модификации. Кристаллы α -полугидрата крупны и имеют четкий призматический габитус. Удельная поверхность

кристаллов α -модификации в 2,5–5 раз меньше, чем у β -полуhydrата, вследствие чего водопотребность этого вяжущего ниже, чем водопотребность β -модификации.

Основным недостатком получения высокопрочного α -полуhydrата в автоклавах является то, что в процессе понижения давления при сообщении автоклава происходит бурное испарение части капельножидкой воды, заключенной в порах α -полуhydrата. Вследствие этого возникает «температурный провал», величина которого достигает 70–75 °С в течение 10–15 мин от начала выпуска пара, что снижает марочность гипсового вяжущего.

Получение α -полуhydrата варкой в жидких средах имеет ряд преимуществ перед автоклавной обработкой. Жидкость, как известно, является идеальной средой для протекания химических реакций и перекристаллизации в жидкой среде значительно лучше. Если при обработке в автоклаве практически можно изменять только один параметр – давление или температуру, то на процессы образования α -полуhydrата в жидкой среде можно влиять, изменяя температурные условия, давление, подбирая реагенты-активизаторы, их концентрацию и др.

Прочность гипса связана с формой кристаллов α -полуhydrата, которая, в свою очередь, зависит от температурного режима запаривания и введения добавок. Наибольшую прочность обеспечивают короткие и толстые кристаллы, образованию которых способствует введение в автоклав 0,2–0,3% щелочных солей алифатических и поликарбоновых кислот (особенно янтарной и малеиновой), а также ССБ, мылонафта.

Наибольшей прочностью обладает гипс, полученный варкой в растворах $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Обезвоживание зависит от природы как аниона, так и катиона применяемой соли. Из анионов лучшее действие оказывает Cl^- , из катионов более эффективны катионы щелочных металлов. Однако на практике гипс, полученный в процессе варки в растворе хлорида натрия, характеризуется высоким водогипсовым отношением, кроме того, NaCl плохо отмывается даже при многократной промывке.

1.2.2. Экспериментальная часть

В процессе выполнения лабораторной работы студенты получают высокопрочный гипс α -полуhydrат путем варки природного

гипсового камня или иного сырьевого компонента (указанного преподавателем) в растворе соли, определяют нормальную густоту, сроки схватывания и предел прочности при сжатии гипса.

Получение высокопрочного гипсового вяжущего методом варки в растворах солей. Щебенка дробленного гипсового камня с размером кусков до 5 мм в количестве около 200 г загружается в сосуд, наполненный раствором соли. В табл. 43 представлены реагенты-активизаторы для варки гипса в жидкой среде и условия проведения эксперимента.

Таблица 43

Варианты заданий для получения высокопрочного гипса

Номер варианта	Реагент-активизатор	Концентрация раствора соли, %	Продолжительность варки, мин
1	CaCl_2	20	90
2	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	30	90
3	MgSO_4	30	90
4	CaCl_2 +1% ССБ	20	90
5	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ +1% ССБ	30	90
6	MgSO_4 +1% ССБ	30	90
7	CaCl_2 +1% малеинового ангидрита	20	90
8	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ +1% малеинового ангидрита	30	90
9	MgSO_4 +1% малеинового ангидрита	30	90

После кипячения в соответствии с заданной продолжительностью, щебенку извлекают из сосуда и сразу же (без охлаждения) тщательно промывают кипящей водой для удаления соли. Затем в течение 30–45 мин отмытый продукт сушится в сушильном шкафу при температуре 110–130 °С. Охлажденный продукт размалывается в лабораторной мельнице до тонкости, соответствующей остатку на сите № 02 не более 8%.

Определение степени дисперсности высокопрочного гипса. Отвешивают 50 г гипса (с точностью до 0,1 г) и высыпают на сито № 02. Закрыв крышкой, производят просеивание гипса. Просеивание

гипса считается законченным, если в течение 1 мин сквозь сито проходит не более 0,05 г гипса. Контрольное просеивание производят на бумагу при снятом с сита доньшке. Степень помола вычисляется как отношение массы остатка на сите к исходной навеске материала в процентах. Сито должно быть сухим, и после просеивания тщательно вычищено.

Определение массы воды для получения теста стандартной консистенции при использовании малых количеств материала. Определение нормальной густоты производят на уменьшенном (в два раза) вискозиметре Суттарда, представляющем собой латунный цилиндр высотой 50 и внутренним диаметром 25 мм.

В чистую резиновую чашку, предварительно протертую влажной тканью, выливают 15 мл воды, а затем в течение 2–5 с всыпают в воду 50 г гипсового вяжущего. Навеску гипса с водой перемешивают в течение 30 с. По истечении этого времени, сделав 2–3 резких перемешивающих движения, массу выливают в цилиндр, избыток срезают ножом и затем резким, строго вертикальным движением вискозиметр поднимают. На все эти операции затрачивают 30 с. При этом гипсовое тесто превращается в лепешку, диаметр которой зависит от количества воды, взятой при затворении. Если диаметр расплыва теста не соответствует 50 ± 2 мм, испытание повторяют с иным количеством воды.

Определение сроков схватывания гипса в малых количествах материала. Для определения сроков схватывания применяется прибор Вика с облегченной подвижной частью (вместо 300 г – 90 г) и кольцо высотой 20 мм. В чашку наливают воду в количестве, соответствующем нормальной густоте гипсового теста. Затем в воду всыпают при одновременном перемешивании навеску гипса в 40 г. Перемешивание производится в течение 30 с, после чего полученную массу выливают в кольцо прибора для определения сроков схватывания. Кольцо помещают под иглу, которую следует опускать через каждые полминуты с таким расчетом, чтобы каждый раз игла погружалась в новое место. За начало схватывания принимается время, прошедшее от начала затворения гипса водой до того момента, когда игла, опускаясь в тесто, не дойдет до дна на 1 мм. Конец схватывания, когда игла опускается в тесто на не более чем на 1 мм.

Определение предела прочности при сжатии на малых образцах. Определение предела прочности при сжатии гипсового теста производится на малых образцах размером 20 x 20 x 20 мм. В чашку выливают отвешенное количество воды, необходимое для получения теста нормальной густоты. Навеску гипса в количестве 100 г всыпают в воду и тщательно перемешивают. Затем полученной гипсовой массой заполняют разъемную металлическую форму, предварительно слегка смазанную машинным маслом. После заполнения формы поверхность массы выравнивают ножом. Через 15+5 мин после конца схватывания форму раскрывают, образцы вынимают и осматривают. При обнаружении дефектов (раковины, сколы) образцы считаются непригодными и необходимо повторно залить форму. Через 2 ч с момента затворения гипсового вяжущего водой образцы подвергают испытанию на сжатие. Испытание образцов производится на гидравлическом прессе. За предел прочности при сжатии принимается среднее арифметическое шести испытаний без наибольшего и наименьшего результатов.

Составление отчета и обработка результатов. В отчете должны быть представлены: технические параметры получения продуктов (вес исходного сырья, температура, время обработки, дисперсность исходных компонентов и готового гипса и т.д.); результаты определения свойств высокопрочного гипса должны быть представлены в виде таблицы.

Наименование материала	Нормальная густота, %	Сроки схватывания, мин.		Тонкость помола, остаток на сите № 02, %	Предел прочности при сжатии, МПа
		начало	конец		

Литература

1. Общая технология силикатов / Под общ. ред. А.А. Пашенко. – Киев: Вища школа, 1983. – 408 с.
2. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. -М.: Высшая школа, 1973. -С. 200-211.
3. Бобкова Н.М., Дятлова Е.М., Куницкая Т.С. Общая технология силикатов. – Минск: Вышэйшая школа, 1987. – 288с.

4. Балдин В.Н. Производство гипсовых вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1988. – 167 с.

4. ГОСТ 23789-79. Вяжущие гипсовые. Методы испытаний.

5. ГОСТ 125-79. Вяжущие гипсовые. Технические условия.

Контрольные вопросы

1. Сырьевые материалы для производства гипсовых вяжущих.

2. Физико-химические основы дегидратации $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

3. Характеристика сернокислых модификаций полугидрата кальция. Технологические условия их получения.

4. Влияние технологических параметров на процесс дегидратации гипсового камня.

5. Твердение гипсовых вяжущих. Механизм гидратации.

6. Факторы, влияющие на процесс твердения и рост прочности.

Лабораторная работа № 12

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ ВОЗДУШНОЙ СТРОИТЕЛЬНОЙ ИЗВЕСТИ

Цель работы – овладеть методиками испытания извести, знать предназначение лабораторного оборудования для испытаний строительной извести согласно ГОСТ 22688-77, освоить методики испытаний, методы обработки и анализа полученных результатов. Определить характеристики извести на основе его сорта согласно требованиям технических условий ГОСТ 9179-77.

2.1. Краткие теоретические сведения

Строительной известью называется вяжущие, получаемые обжигом ниже температуры спекания кальциево-магнезиальных карбонатных пород и состоящее преимущественно из оксида кальция.

Строительная известь в зависимости от условий твердения согласно ГОСТ 9179-77 подразделяется на воздушную, обеспечивающую твердение строительных растворов и бетонов и сохранение ими прочности в воздушно-сухих условиях, и на гидравлическую, обеспечивающую твердение строительных растворов и бетонов и сохранение ими прочности как на воздухе, так и в воде.

Воздушную негашеную известь в зависимости от содержания в ней оксидов кальция и магния подразделяют на:

- кальциевую;
- магнезиальную;
- доломитовую.

Воздушную известь подразделяют на негашеную и гидратную (гашеную), получаемую гашением кальциевой, магнезиальной и доломитовой извести.

Гидравлическую известь подразделяют на слабогидравлическую и сильногидравлическую.

По фракционному составу известь подразделяют на комовую и порошкообразную. Порошкообразную известь, получаемую путем размола или гашения (гидратации) комовой извести, подразделяют на известь без добавок и с добавками.

Строительную негашеную известь по времени гашения подразделяют на:

- быстрогасящуюся – не более 8 мин,
- среднегасящуюся – не более 25 мин,
- медленногасящуюся – более 25 мин.

Сырьевыми материалами для производства строительной извести служат породы карбонатные (мела, известняки, доломитизированные известняки, мергелистые известняки), минеральные добавки (шлаки гранулированные доменные или электротермофосфорные, активные минеральные добавки, кварцевые пески).

Воздушная известь должна соответствовать требованиям указанным в табл. 44.

Если по отдельным показателям известь соответствует разным сортам, то сортность определяют по величине показателя, соответствующего низшему сорту.

Содержание гидратной воды в негашеной извести не должно быть более 2%. Степень дисперсности порошкообразной воздушной гидравлической и гидратной извести должна быть такой, чтобы при просеивании пробы извести сквозь сито с сетками № 02 и 008 прошло соответственно не менее 98,5 и 85% массы просеиваемой пробы.

Технические требования к извести

Наименование показателя	Известь							
	Негашеная						Гидратная	
	Кальциевая			Магнезиальная и доломитовая				
	сорт							
	1	2	3	1	2	3	1	2
Содержание активных СаО+MgO, %, не менее: в извести без добавок в извести с добавками	90	80	70	80	75	65	67	60
	65	55	–	80	50	–	50	40
Содержание активного MgO, %, не более	5	5	5	20 (40)	20 (40)	20 (40)	–	–
Содержание CO ₂ , %, не более: в извести без добавок в извести с добавками	3	5	7	5	8	11	3	5
	4	6	–	6	9	–	2	4
Содержание непогасившихся зерен, %, не более	7	11	14	10	15	20	–	–

Примечание: влажность гидратной извести не должна превышать 5%. В скобках указано содержание MgO для доломитовой извести

2.2. Экспериментальная часть

Для проведения испытаний воздушной строительной извести в начале работы подготавливают пробу комовой извести. Среднюю пробу массой около 250 г измельчают до полного прохождения через сетку № 09, тщательно перемешивают, затем квартованием отбирают около 25 г, растирают до полного прохождения через сетку № 008, помещают в герметически закрытый сосуд и используют для проведения испытаний.

Определение суммарного содержания активных СаО+MgO в кальциевой извести. Навеску массой 1 г помещают в коническую

колбу вместимостью 250 мл, наливают 150 мл дистиллированной воды, закрывают стеклянной воронкой или часовым стеклом и нагревают 5–7 мин до температуры кипения. Раствор охлаждают до температуры 20–30 °С, промывают стенки колбы и стеклянную воронку (или часовое стекло) кипящей дистиллированной водой, добавляют 2–3 капли однопроцентного спиртового раствора фенолфталеина и титруют при постоянном взбалтывании 1 н раствором соляной кислоты до полного обесцвечивания раствора. Титрование считают законченным, если в течение 8 мин при периодическом взбалтывании раствор останется бесцветным. Титрование следует производить медленно, добавляя кислоту по каплям.

Содержание активных CaO+MgO (А) в процентах для негашеной извести вычисляют по формуле

$$A = \frac{V \cdot T_{\text{CaO}} \cdot 100\%}{Q}$$

где V – объем раствора 1 н соляной кислоты, пошедшей на титрование, мл;

Q – масса навески извести, г;

T_{CaO} – титр 1н раствора соляной кислоты, который определяется следующим методом: навеску углекислого натрия массой 1 г помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл и растворяют дистиллированной водой до 80–100 мл. Полученный раствор титруют устанавливаемым 1н раствором соляной кислоты в присутствии метилового оранжевого индикатора (0,1% раствор) до перехода желтой окраски индикатора в оранжево-розовую.

Титр 1н раствора соляной кислоты, выраженный в граммах CaO (T_{CaO}), вычисляют по формуле:

$$T_{\text{CaO}} = \frac{Q \cdot 0,2804}{V \cdot 0,053}$$

где Q – масса навески углекислого натрия, г;

0,02804 – количество CaO, соответствующее 1 мл точно 1 н раствора соляной кислоты, г;

V – объем 1 н раствора соляной кислоты, пошедшей на титрование, мл;

0,053 – количество натрия углекислого, соответствующее 1 мл, точно 1 н раствора соляной кислоты.

Содержание активных CaO+MgO (А) в % для гидратной извести вычисляют по формуле:

$$A = \frac{V \cdot T_{\text{CaO}} \cdot 100\%}{Q \cdot (100 - W)},$$

где W – влажность гидратной извести в %.

Определение содержания непогасившихся зерен. В фарфоровый сосуд вместимостью 0,8–1 л наливают 0,4–0,5 л нагретой до 85–90 °С воды и всыпают 100 г извести, непрерывно перемешивания содержимое до окончания интенсивного выделения пара. Полученное тесто закрывают крышкой и выдерживают 2 ч, затем разбавляют холодной водой до консистенции известкового молока и промывают на сите с сеткой № 063 слабой непрерывной струей, слегка растирая мягкие кусочки стеклянной палочкой с резиновым наконечником. Остаток на сите высушивают при температуре 140–150 °С до постоянной массы. Содержание непогасившихся зерен в процентах вычисляют по формуле

$$\text{Н. З.} = \frac{m \cdot 100\%}{100},$$

где m – остаток на сите после высушивания, г.

Определение температуры и времени гашения извести. Для определения температуры и времени гашения извести используют бытовой термос вместимостью 500 мл.

Массу извести G в граммах рассчитывают по формуле

$$G = \frac{1000}{A},$$

где A – содержание активных $\text{CaO} + \text{MgO}$ в извести, %.

Массу навески G помещают в термосную колбу, вливают 25 мл воды, имеющей температуру 20 °С, и быстро перемешивают деревянной палочкой. Колбу закрывают пробкой с плотно вставленным термометром на 100 °С и оставляют в покое. Ртутный шарик термометра должен быть полностью погружен в реагирующую смесь. Отсчет температуры реагирующей смеси ведут через каждую минуту, начиная с момента добавления воды. Определение считается законченным, если в течение 4 мин температура не повышается более чем на 1 °С.

За время гашения принимают время с момента добавления воды до начала периода, когда рост температуры не превышает 0,25 °С в минуту.

Определение степени дисперсности порошкообразной извести. Массу навески 50 г, предварительно высушенную при температуре 105–110 °С до постоянной массы, просеивают через сито № 02 и 008. Просеивание считается законченным, если при контрольном просеивании в течение 1 мин через указанные сита проходит не более 0,1 г извести. Степень дисперсности (С.Д.) в % вычисляют по формуле

$$\text{С.Д.} = \frac{m \cdot 100}{50},$$

где m – остаток на сите, г.

Определение содержания гидратной извести. В предварительно прокаленный фарфоровый тигель отвешивают 1 г извести и помещают на 2 ч в муфельную печь, нагретую до температуры 520 ± 10 °С. Тигель с навеской охлаждают в герметически закрытом эксикаторе в присутствии влагопоглощающего вещества, а затем взвешивают.

Проба гидратной извести предварительно высушивается при температуре 105–110 °С. Содержание гидратной воды (W) в процентах вычисляют по формуле

$$W = \frac{G_1}{G} \cdot 100,$$

где G_1 – разность в массе тигля с навеской до и после прокаливания, г;
 G – масса навески извести, г.

Определение содержания CO_2 . Тигель с навеской извести, прокаленной при температуре 520 ± 10 °С, помещают на 1 ч в муфельную печь, нагретую до температуры 975 ± 25 °С. После охлаждения тигля с навеской в эксикаторе производят взвешивание. Содержание CO_2 в % вычисляют по формуле

$$\text{CO}_2 = \frac{G_2 - G_3}{G} \cdot 100,$$

где G – масса навески извести, г;

G_2 – масса навески после прокаливания при 520 °С, г ;

G_3 – масса навески после прокаливания при 950 °С, г.

Составление отчета и обработка результатов. Результаты испытания свойств извести должны быть представлены в виде таблицы.

Наименование показателя	Пробы извести		
Содержание активных СаО+MgO, %			
Содержание непогасившихся зерен, %			
Время гашения, мин.			
Температура гашения, °С			
Содержание гидратной воды, %			
Содержание СО ₂ , %			
Заключение о сортности, времени гашения и типе исследованной извести			

Литература

1. Пашенко А.А., Сербин В.П., Старчевская Е.А. Вяжущие материалы. – Киев: Вища школа, 1985. – 440 с.
2. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1973. – С. 200–211.
3. Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.
4. Монастырев А.В. Производство извести. – М: Высшая школа, 1986, – 192 с.
5. ГОСТ 22688-77. Строительная известь. Методы испытания.
6. ГОСТ 9179-77. Строительная известь. Технические условия.

Контрольные вопросы

1. Свойства воздушной строительной извести и методы их определения.
2. Гидратация кальциевой извести. Механизмы гидратации извести.
3. Гидратная известь. Аппаратурное оформление процесса получения.
4. Влияние технологических параметров на процесс получения строительной извести.
5. Гидравлическая известь. Требования к сырьевым материалам. Получение и свойства.

Лабораторная работа № 13

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКООБЖИГОВЫХ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ

Цель работы – синтезировать высокообжиговые гипсовые вяжущие из различного природного и техногенного сырья, овладеть методиками испытания высокообжиговых гипсовых вяжущих. Определить основные свойства и характеристики полученного вяжущего, а также установить возможные области его применения.

3.1. Краткие теоретические сведения

Высокообжиговые гипсовые вяжущие – медленносхватывающиеся и медленноотвердевающие; в их состав входит, преимущественно, безводный сульфат кальция. К ним относится ангидритовый цемент, высокообжиговый гипс, отделочный гипсовый цемент. Эти вяжущие получают обжигом при температуре выше 600 °С.

Ангидритовое вяжущее – это воздушное вяжущее вещество, состоящее преимущественно из безводного сернокислого кальция, получаемое обжигом природного двуводного гипса при 600–700 °С с последующим тонким помолом продукта обжига совместно с различными добавками-катализаторами. В качестве добавок применяют известь, различные сульфаты, обожженный доломит, основной гранулированный доменный шлак, золу и ряд других материалов (табл. 46)

Таблица 46

Влияние активизаторов на свойства ангидритового вяжущего

Добавка	Дозировка, %	Сроки схватывания, ч-мин		Предел прочности при сжатии, МПа	
		начало	конец	7 сут	28 сут
СаО	2	5–05	11–00	12,4	22,0
Доломит, T _{обж} – 900 °С	5		2–32	13,5	21,4
Доменный граншлак (основной)	10	2–15	3–05	12,8	15,0

Ангидритовое вяжущее, в противоположность гипсовому вяжущему, не является быстросхватывающимся вяжущим веществом.

Начало его схватывания наступает не ранее 30 мин, а конец – не позднее 24 ч от начала затворения.

Тонкость помола ангидритового вяжущего по остатку на сите 008 составляет не более 15%. Марки ангидритового вяжущего: Г5, Г10, Г15, Г20. Они указывают на максимальный предел прочности при сжатии, МПа, образцов из раствора жидкой консистенции с нормальным песком в пропорции 1:3 через 28 сут твердения. Плотность ангидритового вяжущего 2800–2900 кг/м³. Насыпная плотность в рыхлом состоянии 850–1100 кг/м³, а в уплотненном – 1200–1500 кг/м³. Для получения цементного теста нормальной густоты к ангидритовому вяжущему добавляют 30–40% воды.

Высокообжиговым гипсом (эстрих-гипсом) называется воздушное вяжущее вещество, получаемое обжигом природного двухводного гипса или природного ангидрита при температуре 800–1000 °С с последующим его помолом. При этом гипс почти полностью обезвоживается, а некоторое количество CaSO₄ разлагается, образуя свободный CaO, который является катализатором твердения. Эстрих-гипс схватывается медленнее, чем ангидритовый цемент. Начало схватывания обычно наступает не ранее чем через 2 ч после затворения, конец – через 16–36 ч. Водопотребность эстрих-гипса составляет 28–32%. Высокообжиговый гипс имеет три марки: Г10, Г15, Г20, определяемые в зависимости от предела прочности при сжатии в 28-суточном возрасте образцов из теста нормальной густоты. Из всех гипсовых вяжущих высокообжиговый гипс отличается наиболее высокими водо- и морозостойкостью.

В табл. 47 приведены данные по прочности различных гипсовых вяжущих через 28 сут воздушного твердения.

Таблица 47

Прочность гипсовых вяжущих

Вяжущее	Предел прочности при сжатии, МПа		
	максимальная	минимальная	средняя
1	2	3	4
β-полугидрат	18	8	15
α-полугидрат	40	15	27,5
Ангидритовое вяжущее	65	22	43,5
Высокообжиговый гипс	20	10	15

3.2. Экспериментальная часть

Получение высокообжиговых гипсовых вяжущих. Основными сырьевыми материалами для получения высокообжиговых гипсовых вяжущих являются природный гипсовый камень и фосфогипс. В качестве активизаторов твердения используются известь, обожженный доломит, глины с высоким содержанием карбонатов.

Отвешивается 200–250 г гипсового материала (указанного преподавателем), который обжигается в виде кусков размером 5–10 мм, либо в виде прессованных цилиндрических образцов диаметром 20 мм и высотой 50 мм (в случае использования исходного дигидрата сульфата кальция в порошкообразном виде с модифицирующими добавками, которые предназначены для улучшения физико-механических и эксплуатационных свойств получаемого материала).

Режимы обжига, исходные составы и материалы для получения высокообжиговых гипсовых вяжущих представлены в табл. 48.

Таблица 48

Составы и режимы получения высокообжиговых гипсовых вяжущих

Исходный состав	Температура обжига, °С	Время обжига мин.
Природный гипсовый камень – 100%	600, 700, 800, 900	15–60
Фосфогипс – 100%	600, 700, 800, 900	15–60
Фосфогипс – 95% Глина – 5%	800, 900	15–60
Фосфогипс – 90% Глина 10%	800, 900	15–60
Фосфогипс – 90% Мел – 10%	800, 900	15–60
Фосфогипс – 95% Мел – 5%	800, 900	15–60

Продукт обжига совместно с активатором твердения (указывается преподавателем) подвергается помолу в вибрационной мельнице. Тонкость помола для ангидритового вяжущего – остаток на сите № 008 не более 15%. Тонкость помола для эстрих-гипса – остаток на сите № 02 не более 10%.

Для определения тонкости помола навеску массой 50 г просеивают через сито № 02 и 008. Просеивание считается законченным, если при контрольном просеивании в течение 1 мин через указанные сита проходит не более 0,1 г извести.

В качестве активаторов твердения ангидритового вяжущего по указанию преподавателя применяют известь (2–5%), обожженный доломит (5%) и гранулированный доменный шлак (до 10%) или другие материалы.

Исследование свойств высокообжиговых гипсовых вяжущих. Образцы для испытания прочности ангидритового вяжущего и высокопрочного эстрих-гипса изготавливают из теста (1:0) с В/Ц=0,3 (для эстрих-гипса) и 0,35–0,4 (для ангидритового вяжущего).

Эстрих-гипс или ангидритовое вяжущее тщательно смешивают с водой в течение 10 мин до образования пластичной массы. Затем тесто вминают в формы (с ребром 2 x 2 x 2 см) шпателем и дают твердеть 1 сутки, после чего образцы освобождают от форм и выдерживают в помещении с относительной влажностью не менее 70–80% при температуре 15–20 °С до момента испытания. Таким образом готовят не менее 12 образцов. Для трех образцов через 7 сут воздушного твердения определяют предел прочности при сжатии. Из оставшихся 9 образцов 3 кубика погружают в воду, а 3 кубика-дублера хранят в воздушных условиях для параллельного испытания этих образцов через последующие 7 сут (определение водостойкости исследуемого вяжущего). После 28 сут твердения оставшиеся 3 образца из высокообжигового гипсового вяжущего испытывают на предел прочности при сжатии.

Предел прочности при сжатии одного образца определяют как частное от деления величины разрушающей нагрузки на рабочую площадь поверхности образца, равную 4 см². Предел прочности при сжатии вычисляют как среднее арифметическое результатов испытания.

Определение водостойкости высокообжиговых гипсовых вяжущих. Водостойкость гипса определяют путем погружения образцов в воду после семисуточного твердения на воздухе или после высушивания до постоянного веса. Сроки выдерживания образцов в воде – 24 ч, 7 и 28 сут. Обычно водостойкость выражают коэффициентом водостойкости (размягчения), представляющим собой отноше-

ние прочности образцов после выдерживания в воде к прочности до погружения в воду. Если коэффициент водостойкости меньше 0,75, то такой материал считается неводостойким.

Обработка результатов и составление отчета. В отчете должны быть представлены: технические параметры получения продуктов (масса исходного сырья, температура, время обработки, дисперсность исходных компонентов и готового вяжущего и т. д.); результаты получения и определения свойств высокообжигового гипса должны быть представлены в виде таблицы.

Режим получения вяжущего и свойства

Наименование показателя	Состав вяжущего		
	1	2	3
Условия получения вяжущего: – температура обжига, °С – время обжига, мин – добавка активатор твердения – количество активатора твердения, %			
Тонкость помола, %			
Количество жидкости затворения, %			
Предел прочности при сжатии в возрасте 1 сут, МПа			
Предел прочности при сжатии после хранения в воде, МПа			
Предел прочности при сжатии в возрасте 28 сут, МПа			
Коэффициент водостойкости (размягчения)			

Литература

1. Пащенко А.А., Сербин В.П., Старчевская Е.А. Вяжущие материалы. – Киев: Вища школа, 1985. – 440 с.
2. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1973. – С. 200–211.
3. Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.

Контрольные вопросы

1. Сырьевые материалы для получения высокообжиговых гипсовых вяжущих.
2. Ангидритовое вяжущее. Аппаратурное оформление технологического процесса получения.
3. Высокообжиговый эстрих-гипс. Область применения и свойства.
4. Композиционные гипсовые материалы.

Лабораторная работа № 14 ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРОИТЕЛЬНО-ТЕХНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦЕМЕНТА

Цель работы – изучить методы испытаний и провести исследования цемента по ГОСТ 310.1-76 – ГОСТ 310.3-76, ГОСТ 310.4-81. Знать методику постановки исследований, назначение лабораторного оборудования, методы обработки, анализа полученных результатов, уметь работать с лабораторным оборудованием.

4.1. Краткие теоретические сведения

По вещественному составу в соответствии с ГОСТ 23464-79 цементы на основе портландцементного клинкера подразделяют на следующие виды:

- портландцемент (без минеральных добавок);
- портландцемент с добавками (с активными минеральными добавками не более 20%);
- шлакопортландцемент (с добавками гранулированного шлака более 20%);
- пуццолановый портландцемент (с активными минеральными добавками свыше 20%).

По механической прочности цемент подразделяют на марки:

- портландцемент – 400, 500, 550, 600;
- шлакопортландцемент – 300, 400, 500;
- портландцемент быстротвердеющий – 400 и 500;
- шлакопортландцемент быстротвердеющий – 400.

Условное обозначение цемента должно состоять из:

- обозначения вида цемента – ПЦ, ШПЦ;
- марки цемента – 300, 400, 500, 550, 600;

- обозначения максимального содержания добавок в портландцементе – Д0, Д5, Д20;
- обозначения быстротвердеющего цемента – Б;
- обозначения пластификации и гидрофобизации цемента – ПЛ, ГФ;
- обозначения цемента, полученного на основе клинкера нормированного состава – Н;
- обозначения стандарта 10178-85.

Пример условного обозначения портландцемента марки 500, без добавок, быстротвердеющего, пластифицированного:

ПЦ 500-Д0-Б-ПЛ ГОСТ 10178 85

При производстве цементов применяют клинкер, по химическому составу соответствующий технологическому регламенту. Массовая доля оксида магния в клинкере ограничивается 5%. Допускается содержание MgO в клинкере свыше 5%, но не более 6% при условии обеспечения равномерности изменения объема цемента при испытаниях в автоклаве.

Содержание в цементах активных минеральных добавок должно соответствовать значениям, указанным в табл. 49

Таблица 49

Вещественный состав цементов

Обозначение цемента	Активные минеральные добавки, мас.%			
	Всего	В том числе		
		доменные гранулированные и электротермофосфорные шлаки	осадочного происхождения, кроме глиежа	прочие активные добавки включая глиеж
ПЦ-Д0	Не допускаются			
ПЦ-Д5	до 5	до 5	до 5	до 5
ПЦ-Д20, ПЦ-Д20-Б	от 5 до 20	до 20	до 10	до 20
ШПЦ, ШПЦ-Б	от 20 до 80	от 20 до 80	до 10	до 10

Предел прочности цемента при изгибе и сжатии должен быть не менее значений, указанных в табл. 50.

Требования к прочностным показателям цементов

Обозначение цемента	Гарантированная марка	Предел прочности, МПа			
		при изгибе в возрасте, сут		при сжатии в возрасте, сут	
		3	28	3	28
1	2	3	4	5	6
ПЦ-Д0,	300	–	4,4 (45)	–	29,4 (300)
ПЦ-Д5,	400	–	5,4 (55)	–	39,2 (400)
ПЦ-Д20,	500	–	5,9 (60)	–	49,0 (500)
ШПЦ	550	–	6,1 (62)	–	53,9 (550)
	600	–	6,4 (65)	–	58,8 (600)
ПЦ-Д20-Б	400	3,9 (40)	5,4 (55)	24,5 (250)	39,2 (400)
	500	4,4 (45)	5,9 (60)	27,5 (280)	49,0 (500)
ШПЦ-Б	400	3,4 (35)	5,4 (55)	19,6 (200)	39,2 (400)

Начало схватывания цемента должно наступать не ранее 45 мин, а конец – не позднее 10 ч от начала затворения.

Тонкость помола цемента должна быть такой, чтобы сквозь сито с сеткой № 008 проходило не менее 85% массы просеиваемой пробы.

Допускается введение в цемент при его помоле специальных пластифицирующих или гидрофобизирующих поверхностно-активных добавок в количестве не более 0,3% массы цемента в пересчете на сухое вещество добавки. Подвижность цементно-песчаного раствора состава 1:3 из пластифицированных цементов всех видов должна быть такой, чтобы при водоцементном отношении, равном 0,4, расплив стандартного конуса был не менее 135 мм.

В связи с необходимостью повышения конкурентоспособности отечественных цементов и выхода на мировой рынок возникла необходимость в унификации ГОСТ 10178 и европейского стандарта ENV

197-1. Поэтому в новую редакцию ГОСТ 10178 были внесены изменения, которые представлены ниже.

По вещественному составу цемент в соответствии с новой редакцией ГОСТ 10178 и с целью сближения его с европейским стандартом ENV 197-1 подразделяют на следующие типы:

- тип I – портландцемент бездобавочный или с добавками до 5%;
- тип II – портландцемент с минеральными добавками, верхний предел содержания которых установлен до 35%;
- тип III – шлакопортландцемент с содержанием доменного гранулированного шлака от 36 до 80%;
- тип IV – пуццолановый портландцемент с содержанием минеральных добавок от 21 до 55%;
- тип V – композиционный портландцемент с содержанием минеральных добавок от 21 до 60%.

Подробная классификация цементов на типы с указанием их состава представлена в табл. 19.

По прочности при сжатии в 28-ми суточном возрасте цементы подразделяют на классы: 22,5; 32,5; 42,5; 52,5. Для прочности в возрасте 28 сут введены требования не только к нижнему, но и к верхнему пределу.

Требования к ранней прочности (2-х или 7-ми сут) нормируются для всех типов и классов цемента. Классы 32,5; 42,5; 52,5 подразделяются на подклассы в зависимости от требований к 2-х суточной прочности. Цементы, удовлетворяющие повышенным требованиям, относятся к подклассу быстротвердеющих цементов (32,5Б; 42,5Б и 52,5Б). Таким образом, по прочности в 2-х суточном возрасте цементы подразделяют на обычные и быстротвердеющие.

Равномерность изменения объема оценивается количественно по методу Ле-Шателье.

Исключены цементы нормированного состава, применяемые для бетона дорожных и аэродромных покрытий, железобетонных напорных и безнапорных труб и др. Требования к таким цементам будут установлены в специальных стандартах.

Условное обозначение цемента должно состоять из:

- полного или сокращенного наименования типа цемента в соответствии с табл. 19;
- класса прочности;
- обозначения пластификации -ПЛ или гидрофобизации -ГФ:

■ обозначения действующего стандарта.

Пример: Портландцемент с добавкой золы-уноса от 6 до 20%, класса прочности 32,5 быстротвердеющий пластифицированный

ПЦ П-3 32,5Б ПЛ ГОСТ 10178

Прочность цементов всех типов и классов должна удовлетворять требованиям табл. 51.

Таблица 51

Требования к прочности цементов в соответствии с новой редакцией ГОСТ 10178 и EN 197-1

Класс прочности цемента	Прочность при сжатии (МПа) в возрасте, сут			
	2 ¹⁾	7 ¹⁾	28 ¹⁾	
	не менее			не более
22,5	–	<u>14,0</u> 10,0	<u>28,0</u> 22,5	<u>48,0</u> 42,5
32,5	–	<u>22,0</u> 16,0	<u>38,0</u> 32,5	<u>58,0</u> 52,5
32,5Б	<u>14,0</u> 10,0	–		
42,5	<u>14,0</u> 10,0	–	<u>48,0</u> 42,5	–
42,5Б	<u>28,0</u> 20,0	–		
52,5	<u>28,0</u> 20,0	–	<u>58,0</u> 52,5	–
52,5Б	<u>42,0</u> 30,0	–		

Примечание ¹⁾ В числителе - при испытании по ГОСТ 310.4, в знаменателе. – по EN 196-1

Время начала схватывания для цементов всех типов классов 22,5; 32,5; 42,5 должно быть не ранее 60 мин, для быстротвердеющих цементов всех типов и цементов класса 52,5 – не ранее 45 мин.

Тонкость помола для цементов ПЦ I, ПЦ II/1-Ш, ПЦ II/2-Ш, ШПЦ-1, определяемая по удельной поверхности, должна быть не менее 250 м²/кг. Для цемента ШПЦ-2 – не менее 300 м²/кг. Для цементов ПЦ II-П, ПЦ II-З, ПЦ II-И, ПЦ II-К типа IV и V тонкость помола опре-

деляется по остатку на сите с сеткой № 008 по ГОСТ 6613, и его величина не должна быть более 13% от массы просеиваемой пробы.

Соответствие цемента всем требованиям стандарта при соблюдении правил его транспортирования и хранения при поставке в таре в течение 45 сут после отгрузки для быстротвердеющих цементов и 60 сут для остальных цементов.

4.2. Экспериментальная часть

Определение тонкости помола цемента по остатку на сите.

Пробу цемента высушивают в сушильном шкафу при температуре 105–110 °С в течение 2 ч и охлаждают в эксикаторе.

Отвешивают 50 г цемента с точностью до 0,05 г и высыпают на сито № 008. Закрыв сито крышкой, производят просеивание. Операцию просеивания считают законченной, если при контрольном просеивании сквозь сито проходит не более 0,05 г цемента. Контрольное просеивание выполняют при снятом доннышке на бумагу в течение 1 мин.

Тонкость помола цемента определяют как остаток на сите с сеткой № 008 в процентах к первоначальной массе просеиваемой пробы с точностью 0,1%.

Определение плотности цемента. Определение плотности цемента производится на приборе Ле-Шателье (рис.15)

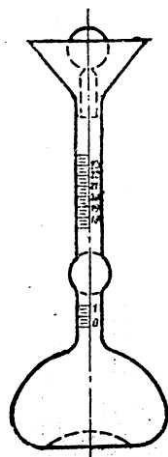


Рис. 15. Прибор для определения плотности цемента.

Прибор Ле-Шателье представляет собой сосуд емкостью 120–150 см³ с узкой шейкой длиной 18–20 см и диаметром около 1 см. В нижней части имеется уширение, вблизи которого снизу и сверху нанесены деления, по ним производится отсчет с точностью до 0,1 см³. Прибор наполняют обезвоженным керосином до нижней нулевой черты по нижнему мениску. После этого свободную от керосина часть прибора (выше нулевой черты) тщательно протирают тампоном из фильтровальной бумаги.

Отвешивают с точностью до 0,01 г 65 г цемента и высыпают его в прибор ложечкой через воронку небольшими равномерными порциями до тех пор, пока уровень жидкости в приборе не поднимется до одного из делений в пределах верхней градуированной части прибора.

Плотность цемента ($\rho_{ц}$), г/см³, вычисляют по формуле

$$\rho_{ц} = m_{ц}/V ,$$

где $m_{ц}$ – навеска цемента, г;

V – объем жидкости, вытесненный цементом, см³.

Результаты определения плотности цемента записывают в табл. 52 и сравнивают с данными табл. 53.

Таблица 52

Определение плотности цемента

Наименование цемента	Номер определения	Масса навески цемента, г	Объем жидкости, вытесненной цементом, см ³	Плотность цемента, г/см ³

Таблица 53

Плотность вяжущих веществ

Наименование материала	Плотность, г/см ³
Портландцемент	3,0–3,2
Пуццолановый цемент	2,7–2,9
Шлакопортландцемент	2,8–3,0
Глиноземистый цемент	3,1–3,3
Известково-пуццолановое вяжущее	2,2–2,8
Строительный гипс	2,5–2,7
Ангидритовое вяжущее	2,8–2,9
Эстрих-гипс	2,9–3,0
Каустический магнезит	3,1–3,4
Воздушная известь (негашеная)	3,1–3,3
Гидравлическая известь	2,2–3,0

Определение объемной массы цемента. Под объемной массой понимают массу единицы объема материала в естественном состоянии, включая поры. Для порошкообразных материалов различают два вида объемной массы: в рыхлом и уплотненном состояниях. Объем-

ную массу материалов в рыхлом состоянии определяют при помощи воронки (рис. 16).

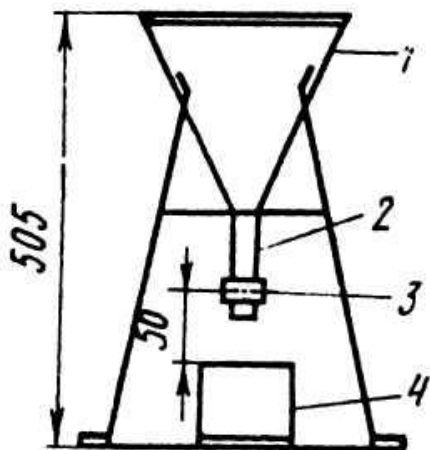


Рис. 16. Воронка для определения объемной массы.

Воронка состоит из перевернутого усеченного конуса 1, который переходит в трубку 2 с задвижкой 3. Внутри усеченного конуса расположено сито 4 с отверстиями диаметром 2 мм, предохраняющее трубку 2 от попадания в нее крупных частиц. Конус опирается на трехногую подставку. Под трубкой конуса помещается литровый сосуд 5. В воронку прибора при закрытой задвижке насыпают 2 л высушенного материала, после чего открывают задвижку и, помешивая порошок на сите, заставляют его проходить сквозь сито и наполнять литровый сосуд

Когда сосуд наполнится с некоторым избытком, задвижку закрывают, а излишек порошка срезают линейкой вровень с краями сосуда, держа линейку в наклонном положении и прижимая ее к краям сосуда. При этом следует избегать толчков, способствующих уплотнению материала. Затем сосуд с материалом взвешивают и определяют объемную массу по формуле

$$M_{об} = (m_1 - m)/V,$$

где m – масса пустого сосуда, г;

m_1 – масса сосуда с материалом, г;

V – объем материала, $см^3$.

Результаты определений объемной массы цемента записываются в табл. 54.

Таблица 54

Определение объемной массы цемента в рыхлом состоянии

Вид цемента	Масса пустого сосуда, г	Масса сосуда с материалом, г	Масса материала, г	Объем сосуда, $см^3$	Объемная масса цемента, $г/см^3$

Определение нормальной густоты цементного теста. Определение нормальной густоты цементного теста, а также других вяжущих веществ производят при помощи прибора Вика, который представлен на рис. 17.

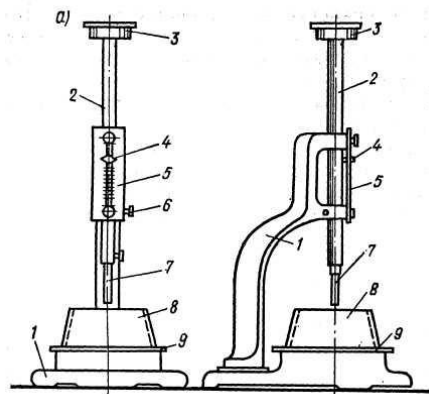
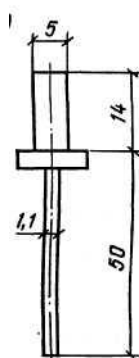


Рис. 17. Прибор Вика для определения нормальной густоты и сроков схватывания цемента

1 – станина; 2 – металлический стержень; 3 – площадка для добавочного груза;
4 – указательная стрелка; 5 – шкала; 6 – зажимной винт; 7 – игла; 8 – кольцо;
9 – пластина

При определении нормальной густоты цементного теста в нижнюю часть стержня вставляют металлический цилиндр-пестик 6. Массу перемещающейся части прибора сохраняют взаимной перестановкой пестика и иглы. Размеры иглы и пестика должны соответствовать указанным на рис. 18. Форма и размеры кольца к прибору Вика должны соответствовать указанным на рис. 19.

Рабочая часть
иглы



Рабочая часть
пестика

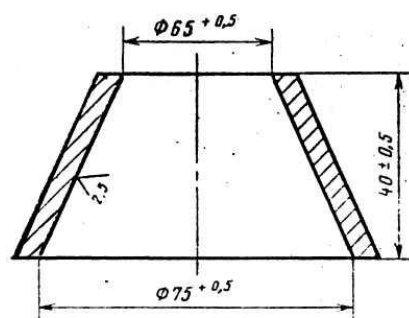
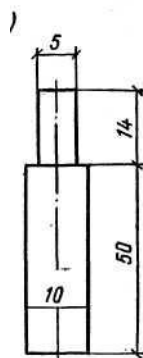


Рис. 18. Пестик и игла к прибору Вика

Рис. 19. Кольцо к прибору Вика

При отсутствии в лаборатории механизированной мешалки для приготовления цементного теста применяют чашу сферической формы (рис. 7.6). Основные размеры лопатки для перемешивания цементного теста указаны на рис. 7.7.

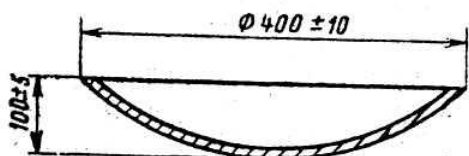


Рис. 18. Чаша для затворения

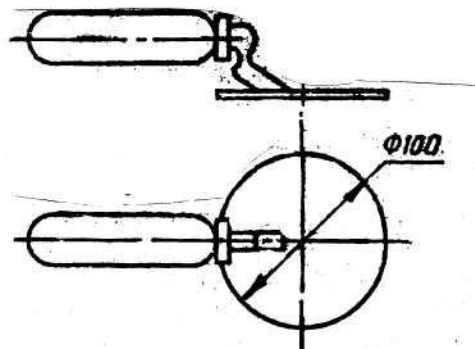


Рис. 19. Лопатка для перемешивания

Нормальной густотой цементного теста считают такую консистенцию его, при которой пестик прибора Вика, погруженный в кольцо, заполненное тестом, не доходит на 5–7 мм до пластинки, на которой установлено кольцо. Нормальную густоту цементного теста характеризуют количеством воды затворения, выраженным в процентах от массы цемента.

Согласно ГОСТ 310.3-76, для определения нормальной густоты цементного теста 400 г цемента, отвешенного с точностью до 1 г, высыпают в чашу, предварительно протертую влажной тканью. Затем делают углубление, в которое вливают в один прием воду в количестве 100 мл (ориентировочно) для получения цементного теста нормальной густоты. Углубление засыпают цементом и через 30 с после приливания воды сначала осторожно перемешивают, а затем энергично растирают тесто лопаткой. Продолжительность перемешивания и растирания составляем 5 мин с момента приливания воды.

После окончания перемешивания кольцо быстро наполняют в один прием цементным тестом и 5–6 раз встряхивают его, постукивая пластинкой о твердое основание. Поверхность теста выравнивают с краями кольца, срезая избыток теста в центре кольца и закрепляют стержень стопорным устройством, затем быстро освобождают его и предоставляют пестику свободно погружаться в тесто. Через 30 с с момента освобождения стержня производят отсчет погружения по

шкале. Кольцо с тестом при отсчете не должно подвергаться толчкам. При несоответствующей консистенции цементного теста изменяют количество воды и вновь затворяют тесто, добиваясь погружения песстика на глубину 5–7 мм. Количество добавляемой воды для получения теста нормальной густоты определяют с точностью до 0,25%.

Результаты определений записывают в табл. 55 и сравнивают со значениями нормальной густоты гидравлических вяжущих, представленных в табл. 56.

Таблица 55

Определение нормальной густоты цементного теста

Наименование цемента	Номер определения	Масса цемента, г	Количество воды, мл	Высота опускания песстика, мм	Нормальная густота, %

Таблица 56

Нормальная густота гидравлических вяжущих веществ

Наименование материала	Нормальная густота, %	Наименование материала	Нормальная густота, %
Портландцемент	24–28	Глиноземистый цемент	23–28
Пуццолановый цемент	30–40	Известковопуццолановое вяжущее	30–60
Шлакопортландцемент	26–30	Известковошлаковое вяжущее	28–40

Определение сроков схватывания. Перед началом испытания проверяют, свободно ли опускается стержень прибора Вика, а также нулевое отклонение прибора. Иглу прибора доводят в соприкосновение с поверхностью цементного теста нормальной густоты, приготовленного и уложенного в кольцо. В этом положении закрепляют стержень стопором, затем освобождают стержень, давая игле свободно погружаться в тесто. Иглу погружают в тесто через каждые 10 мин, передвигая кольцо после каждого погружения для того, чтобы игла не попадала в прежнее место. После каждого погружения иглу вытирают.

Началом схватывания цементного теста считают время, прошедшее от начала затворения (момента приливания воды) до того мо-

мента, когда игла не доходит до пластинки на 2–4 мм. Концом схватывания цементного теста считают время от начала затворения до момента, когда игла опускается в тесто не более чем на 1–2 мм.

Результаты определений сроков схватывания цементного теста нормальной плотности записываются в табл. 57.

Таблица 57

Определение сроков схватывания цементного теста

Наименование цемента	Время затворения водой, ч-мин	Время, при котором игла не доходит до дна на 2–4 мм, ч-мин	Время, при котором игла опускается в тесто не более чем на 1-2 мм, ч-мин	Начало схватывания, ч-мин	Конец схватывания, ч-мин

Изготовление образцов для испытаний прочности цемента. По ГОСТ 310.4-81 испытание прочности цементов при изгибе и сжатии производят на вибрированных образцах из раствора малопластичной консистенции с водоцементным отношением 0,40 и выше с применением образцов в виде балочек 40 x 40 x 160 мм. Предварительно определяют консистенцию цементного раствора. Для определения консистенции цементного раствора отвешивают 1500 г стандартного песка, 500 г цемента и 200 г воды ($V/C = 0,40$). Компоненты загружают в предварительно протертую влажной тканью чашу лопастной мешалки в следующей последовательности: песок, вода, цемент. Чашу устанавливают на мешалку и производят перемешивание в течение 120+10 С.

При использовании бегунковой мешалки (рис. 20) отвешенные песок и цемент высыпают в предварительно протертую мокрой тканью сферическую чашу, перемешивают цемент с песком лопаткой в течение 1 мин. Затем в центре сухой смеси делают лунку, вливают в нее воду в количестве 200 г ($V/C = 0,40$), дают воде впитаться в течение 0,5 мин и перемешивают смесь в течение 1 мин.

При применении бегунковой мешалки допускается перемешивать цемент и песок до и после приливания воды в мешалках, обеспечивающих хорошее перемешивание раствора и не изменяющих зерновой состав песка.

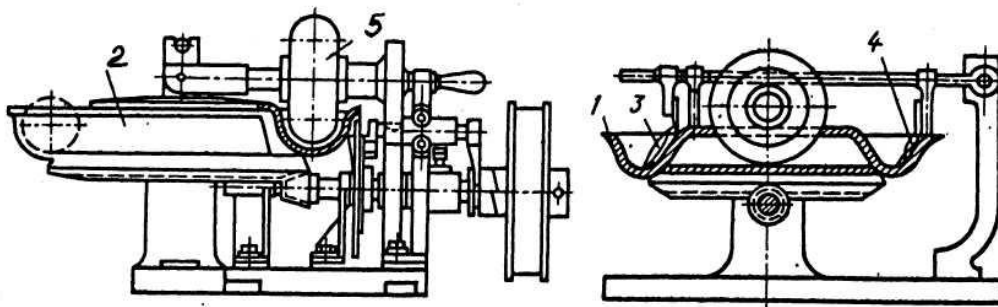


Рис. 20. Мешалка для перемешивания цементного раствора:
1 – основание; 2 – чаша; 3 – ось чаши; 4 – ось бегунка; 5 – бегунок

Форму конус устанавливают на диск встряхивающего столика (рис. 21). Внутреннюю поверхность конуса и диск столика перед испытанием протирают влажной тканью.

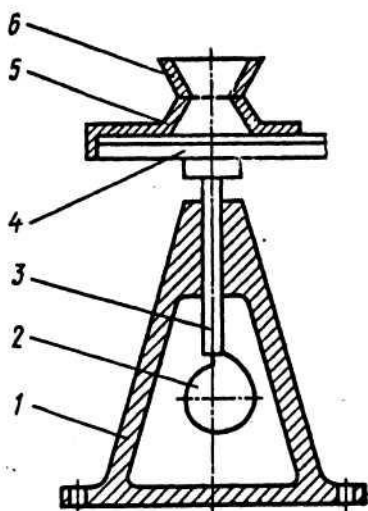


Рис. 21. Прибор для определения консистенции цементного раствора:
1 – станина, 2 – вал, 3 – кулачок, 4 – ось, 5 – горизонтальный диск, 6 – зеркальное стекло.

По окончании перемешивания заполняют раствором форму-конус на половину высоты и уплотняют штыкованием металлической штыковкой. Затем наполняют конус раствором с небольшим избытком и штыкуют 10 раз. После уплотнения верхнего слоя избыток раствора удаляют ножом. Нож предварительно протирают влажной тканью. Раствор встряхивают на столике 30 раз, после чего штангенциркулем измеряют диаметр конуса по нижнему основанию в двух взаимно перпендикулярных направлениях и берут среднее значение.

Распływ конуса с В/Ц = 0,40 должен быть в пределах 106–115 мм. Если распływ конуса окажется менее 106 мм, количество воды увеличивают для получения распльва конуса 106–108 мм. Если распływ конуса окажется более 115 мм, количество воды уменьшают для получения распльва конуса 113–115 мм.

Водоцементное отношение, полученное при достижении распльва конуса 106–115 мм, принимают для проведения дальнейших испытаний.

Формование образцов-балочек. Для формования балочек применяют разъемные формы металлические на 3 образца. Перед приготовлением образца внутреннюю поверхность формы и поддона следует слегка смазать машинным маслом. На каждый намечаемый срок твердения цемента изготавливают три образца-балочки (одна форма).

Согласно ГОСТ 310.4-81 образцы-балочки изготавливают из цементного раствора, приготовленного как указано выше.

Для уплотнения раствора форму закрепляют на виброплощадке. Форму наполняют приготовленным цементным раствором стандартной консистенции на 1 см и включают виброплощадку. В течение первых 2 мин вибрации все три гнезда формы заполняют равномерно небольшими порциями раствора. По истечении 3 мин от начала вибрации виброплощадку отключают. Форму снимают с виброплощадки и избыток раствора удаляют ножом. Образцы маркируют.

После изготовления образцы хранят в формах (24+1) ч в ванне с гидравлическим затвором или в шкафу.

По истечении 1 суток образцы осторожно расформовывают и укладывают в ванны с питьевой водой в горизонтальном положении так, чтобы они не соприкасались друг с другом.

По истечении срока хранения образцы вынимают из воды и не позднее чем через 30 мин подвергают испытанию.

Определение предела прочности при изгибе. Для определения предела прочности при изгибе цементных образцов применяется разрывная машина МИИ-100. Образец устанавливается на опорные элементы прибора таким образом, чтобы его горизонтальные при изготовлении грани находились в вертикальном положении.

Предел прочности при изгибе вычисляют как среднее арифметическое значение двух наибольших результатов испытания трех образцов. Результаты заносятся в табл. 58.

Таблица 58

Определение предела прочности при изгибе

Дата изготовления образцов	Дата испытания образцов	Возраст, сут	Образцы			Среднее из 2 наибольших результатов
			1	2	3	

Определение предела прочности при сжатии. Полученные после испытания на изгиб шесть половинок-балочек сразу же подвергают испытанию на сжатие. Половинку балочки помещают между двумя пластинками таким образом, чтобы боковые грани, которые при изготовлении прилегали к стенкам формы, находились на плоскостях пластинок, а упоры пластинок плотно прилегали к торцевой гладкой плоскости образца.

Предел прочности при сжатии отдельного образца вычисляют как частное от деления величины разрушающей нагрузки (в кгс) на рабочую площадь пластинки (в см²) т. е. на 25 см².

Предел прочности при сжатии вычисляют как среднее арифметическое значение четырех наибольших результатов испытания 6 образцов. Результаты заносятся в табл. 59.

Таблица 59

Результаты испытаний образцов балочек при сжатии

Дата изготовления образцов	Дата испытания образцов	Возраст, сут	Образцы						Средний из 4 наибольших результатов
			1	2	3	4	5	6	

Результаты признают удовлетворительными, если относительная ошибка при испытании предела прочности при сжатии и изгибе не превышает 10%.

Литература

1. Пашенко А.А., Сербин В.П., Старчевская Е.А. Вяжущие материалы. – Киев: Вища школа, 1985. – 440 с.
2. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Практикум по химической технологии вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1973. – С. 200–211.
3. Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.
4. ГОСТ 310.1-76 – ГОСТ 310.3-76, ГОСТ 310.4-81, ГОСТ 310.5-80, ГОСТ 310.6-85. Цементы. Методы испытаний.
5. ГОСТ 10178-85. Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия.

Контрольные вопросы

1. Водопотребность и нормальная густота цемента. Сроки схватывания и пути управления ими.
2. Гидролиз и гидратация клинкерных минералов и портландцемента в целом.
3. Физико-химические основы твердения гидравлических вяжущих.
4. Морозостойкость и химическая устойчивость цементных растворов и бетонов.
5. Прочность цемента и бетона. Факторы, влияющие на прочность. Способы определения прочности.
6. Разновидности портландцемента. Требования, предъявляемые к нормативными документами к вещественному составу цементов.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ПОРЯДОК ПРОХОЖДЕНИЯ ЛАБОРАТОРНОГО ПРАКТИКУМА	4
РАЗДЕЛ I. ТИПОВЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНОЛОГИИ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ	5
Лабораторная работа № 1. Анализ сырья для производства силикатных материалов.....	5
<i>Задание 1.1.</i> Анализ сырьевых материалов для производства стекла.....	5
<i>Задание 1.2.</i> Анализ карбонатного сырья.....	
<i>Задание 1.3.</i> Определение гранулометрического состава глинистой породы.....	
<i>Задание 1.4.</i> Оценка качества песков.....	
Лабораторная работа № 2. Расчет, получение и исследование сырьевых смесей для производства силикатных материалов.....	
<i>Задание 2.1.</i> Расчет, получение и исследование реологических свойств цементной сырьевой смеси.....	
<i>Задание 2.2.</i> Расчет, получение и исследование керамических масс.....	
<i>Задание 2.3.</i> Получение и исследование свойств керамических шликеров	
<i>Задание 2.4.</i> Расчет и получение стекольных шихт.	
Лабораторная работа № 3. Твердофазовое взаимодействие в технологии силикатных материалов.....	
Лабораторная работа № 4. Изучение влияния технологических параметров обжига на свойства магнезиальных вяжущих.....	
РАЗДЕЛ II. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ КЕРАМИКИ	
Лабораторная работа № 5. Определение пластичности и связующей способности глинистого сырья.....	
Лабораторная работа № 6. Определение сушильных свойств глин и изучение свойств керамических материалов после обжига.....	
Лабораторная работа № 7. Получение глазури.....	

РАЗДЕЛ III. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ СТЕКЛА.....	
Лабораторная работа № 8. Варка стекла.....	
Лабораторная работа № 9. Определение химической стойкости и плотности стекла.....	
Лабораторная работа № 10. Получение пеностекла и изучение его свойств.....	
РАЗДЕЛ IV. ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ВЯЖУЩИХ ВЕЩЕСТВ.....	
Лабораторная работа № 11. Получение и исследование свойств гипсовых вяжущих.....	
<u>Задание 1.1.</u> Определение строительно-технических свойств гипсовых вяжущих.....	
<u>Задание 1.2.</u> Получение высокопрочного гипса и определение его строительно-технических свойств.....	
Лабораторная работа № 12. Определение свойств воздушной строительной извести.....	
Лабораторная работа № 13. Получение и исследование высокообжигового гипсового вяжущего.....	
Лабораторная работа № 14. Определение строительно-технических свойств цемента.....	

Учебное издание

Кузьменков Михаил Иванович
Сакович Андрей Андреевич

ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ
ТУГОПЛАВКИХ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
И СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Лабораторный практикум

Редактор К.В. Мишина

Подписано в печать 00.00.2004. Формат 60x84 1/16.
Бумага офсетная. Гарнитура таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. Уч.-изд. л.
Тираж 000 экз. Заказ

Учреждение образования «Белорусский государственный технологи-
ческий университет». 220050. Минск, Свердлова, 13а.
Лицензия ЛИ № 02330/0133255 от 30.04.2004

Отпечатано в лаборатории полиграфии учреждения образования
«Белорусский государственный технологический университет».
220050. Минск, Свердлова, 13а.